ISOTOPENMARKIERUNG UND ABSCHRECKEN VON REAKTIONSGEMISCHEN ALS BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG ORGANISCHER PLASMAREAKTIONEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Ulrich Künzel
aus Hamburg

1978

78 523

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536519_0064

ISOTOPENMARKIERUNG UND ABSCHRECKEN VON REAKTIONSGEMISCHEN ALS BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG ORGANISCHER PLASMAREAKTIONEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Ulrich Künzel
aus Hamburg

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 1978

Dekan: Prof. Dr. W. Zeil

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Suhr

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Bayer

Abstract

KÜNZEL ULRICH: "ISOTOPENMARKIERUNG UND ABSCHRECKEN VON REAKTIONSGEMISCHEN ALS BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG ORGANISCHER PLASMAREAKTIONEN".

Zur Untersuchung der Reaktionsabläufe in Niederdruckglimmentladungen organischer Verbindungen ist eine neue apparative Anordnung zum Abschrecken der Reaktionsgemische von Plasmaentladungen entwickelt worden. Damit wurden erstmals eine Reihe neuer bisher nicht zu erhaltender Plasmaprodukte abgefangen. Anhand der abgefangenen Verbindungen sowie durch Isotopenmarkierung der Ausgangssubstanzen konnte im Plasma des Benzols, Cyclooctatetraens, Styrols, Phenylacetylens und des Anisols ein teilweise gemeinsames Reaktionsverhalten beobachtet werden. Demnach entstehen im Plasma dieser Verbindungen die niedermolekularen Produkte durch monomolekularen Zerfall angeregter Ausgangsmoleküle. Die Synthese- und Umlagerungsprodukte lassen sich überwiegend auf Fragmentierungsreaktionen dimerer Ionen-Molekül-Komplexe zurückführen. Radikalreaktionen scheinen im Plasma dieser Verbindungen in nur untergeordnetem Maße das Reaktionsgeschehen zu bestimmen.
Zur Interpretation der experimentellen Plasmadaten sind die Ergebnisse der Pyrolyse, Photolyse und der Elektrochemie ebenfalls markierter Substanzen herangezogen worden.
Die Plasmaergebnisse zeigen keine Übereinstimmung mit den Resultaten der von Radikalreaktionen beherrschten Pyrolyse und Photochemie, wohl aber mit den Daten der Elektrochemie und der Massenspektroskopie.

Für Renate und Steffen

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Suhr angefertigt.
Herrn Prof. Dr. H. Suhr danke ich sehr für seine Unterstützung, Anleitung und stete Diskussionsbereitschaft.
Den Mitgliedern des Arbeitskreises sowie allen Kollegen des Chemischen Institutes, die mich im Verlauf der letzten Jahre begleitet haben, schulde ich Dank.
Dem Land Baden-Württemberg danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

1. Einleitung und Aufgabenstellung 1

2. Die Quenchplasmaapparatur 9

3. ISOTOPENMARKIERUNG UND ABSCHRECKEN VON REAKTIONSGEMISCHEN ALS BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG ORGANISCHER PLASMAREAKTIONEN

A Benzol und C_6H_6/C_6D_6-Mischungen: 12

Einleitung 12

Experimentelle Ergebnisse: 15

Quenchplasma, Plasma, Pyrolyse, Photochemie, Elektrochemie und Massenspektrum

Diskussion der Ergebnisse: 26

a) Plasmaprodukte des Benzols mit $M \leq 78$ 27

b) Plasmaprodukte des Benzols mit $M > 78$ 32

Zusammenfassung der Benzolergebnisse 56

B Cyclooctatetraen 57

Einleitung und experimentelle Ergebnisse 57

Quenchplasma

Diskussion der Ergebnisse 58

Reaktionsschema 61

C Styrol 62

Einleitung und experimentelle Ergebnisse 62

Quenchplasma

Seite

Diskussion der Ergebnisse: 65

Reaktionsschema 67

D Phenylacetylen und Phenylacetylen-d_1: 69

Einleitung: 69

Experimentelle Ergebnisse: 70
Quenchplasma, Plasma, Massenspektrum

Diskussion der Ergebnisse: 74

a) Fragmentprodukte des Phenylacetylens mit $M < 102$ 75

Reaktionsschema 77

b) Syntheseprodukte des Phenylacetylens mit $M \geq 102$ 77

Reaktionsschema 83

E Anisol und m-D/CD_3-Anisolmischungen: 86

Einleitung: 86

α) Experimentelle Ergebnisse: 92

Quenchplasma, Plasma, Pyrolyse,
Photochemie und Massenspektren

Diskussion der Ergebnisse: 99

1. Allgemeine Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen (Quenchplasma, Plasma und Pyrolyse) 99

2. Syntheseprodukte 101
(Quenchplasma und Pyrolyse)

3. Fragmentprodukte 106
(Quenchplasma und Pyrolyse)
-Phenolbildung

4. Umlagerungsprodukte 110
(Quenchplasma und Pyrolyse)
-Kresolbildung

Seite

5. Reaktionsmechanismen in der Pyrolyse und im (Quench)Plasma des Anisols 114

β) Ergebnisse der Umsetzung von Anisol im Argon- und Heliumplasmajet: 122

4. Zusammenfassung 125

5. Apparativer Teil 129

5.1 Der Hochfrequenzsender 129
5.2 Das Plasmaentladungsgefäß 129
5.3 Handhabung der Quenchplasmaanordnung 129
5.4 Die Plasmajetapparatur 132
5.5 Die Pyrolyseapparatur 133

6. Experimenteller Teil 135

6.1 Vorbemerkungen 135
6.2 Chemikalien, Bezugsquellenangaben 135
6.3 Darstellung der markierten Ausgangssubstanzen 136
6.3.1 Phenylacetylen-d_1 136
6.3.2 CD_3-Anisol 137
6.3.3 m-D-Anisol 138
6.4 Allgemeines zur Analyse der Produkte der Reaktionen A - E (von Kap. 3) 139
6.5 Versuchsbedingungen der Reaktionen A-E (von Kap. 3) 140
Quenchplasma, Plasma, Plasmajet, Pyrolyse, Photochemie, Elektrochemie und Massenspektren

Seite

Zur Analyse der Produkte der Benzol-umsetzungen (A). 142

Zur Analyse der Produkte der Umsetzungen des Cyclooctatetraens, Styrols und des Phenylacetylens (B, C, D). 144

Zur Analyse der Produkte der Anisol-umsetzungen (E). 155

7. Literaturverzeichnis 157

Lebenslauf

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Das Reaktionsgeschehen in der Niederdruckglimmentladung größerer organischer Moleküle ist äußerst komplex. Die Ursachen dafür liegen in der breiten glockenförmigen Energieverteilung der Plasmaelektronen und der sehr großen Zahl an Quantenzuständen des anzuregenden Moleküls.
Die Diagnose der Plasmavorgänge wird erschwert durch die Tatsache, daß es, anders als in der Pyrolyse oder der Photochemie, bei Plasmareaktionen im allgemeinen nicht möglich ist, durch Schaffung von Randbedingungen (z.B. Unterdrückung von Ionen- oder Radikalreaktionen) das Reaktionsgeschehen einzukreisen. Dies ist auf die große Zahl der meist schlecht bestimmbaren Plasmavariablen zurückzuführen; wie z.B. Druck, Ionisierungspotentiale der auftretenden Zwischenprodukte, Elektronendichte und -energie und Temperatur, um nur einige zu nennen. Der Einfluß dieser Größen auf das Reaktionsgeschehen ist qualitativ oft nur schwer abschätzbar, und so muß jeder stärkere äußere Eingriff zu einer unüberschaubaren Veränderung der Zustandsgrößen des Plasmas und damit zu einer geänderten Plasmareaktivität der Substanzen führen[1]. Das bedeutet, diagnostische Eingriffe sind so vorzunehmen, daß das Plasma möglichst nicht oder nur in geringem Maße beeinflußt wird. Bisher gelang es lediglich für eine Reihe kleinerer Moleküle, wie z. B. Edelgase,

---

1) Aus diesem Grund kann aus Abfangreaktionen mit Radikal- oder Ionenfängern keine Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse erwartet werden, da die unbekannte Plasmareaktivität der Zusatzstoffe nicht berücksichtigt werden kann (siehe z.B. (1)) und somit unspezifische Reaktionen der Fängerverbindungen nicht auszuschließen sind. Dies ist aber gerade eine Grundvoraussetzung für ihre Anwendung.

H_2 und die Alkalimetalle, die chemischen Prozesse in Niederdruckentladungen rechnerisch zu erfassen (z.B. (2)). Bei größeren organischen Molekülen ist man zur Zeit noch mit der Erarbeitung eines Modells über den Zusammenhang von Reaktionsgeschehen und dessen Abhängigkeit von den Plasmazustandsgrößen beschäftigt. Eine ausführliche Erörterung zur Entstehung und Reaktivität der Plasmaspecies sowie eine Zusammenstellung der apparativen Plasmabedingungen und diagnostischen Untersuchungsmöglichkeiten können den Publikationen von H.v. Engel (3) und M. Venugopalan (4) entnommen werden. An dieser Stelle sollen die Energieübertragungsmechanismen im Plasma aufgezeigt und die Komplexität des Plasmageschehens kurz umrissen werden.
Betrachtet man im Plasma nur ein einzelnes Teilchen, so muß im allgemeinen mit vier Anregungsmöglichkeiten des Moleküls durch Elektronenstoß gerechnet werden:

1.) Translation und Rotation (sie sind leicht ineinander überführbar (5)).
2.) Schwingungsanregung[1] (z.B. (6)).
3.) Elektronenanregung[1]
4.) Ionenbildung (positive/negative)

---

1) Diese beiden "Energiespeicher" sind von der Energieform 1.) durch Übergangsverbote vor einem "Energieabfluß" relativ gesichert. (5)

Zwischen diesen vier Grundanregungsarten existieren eine Vielzahl von Mischzuständen. Wegen der hohen Teilchendichte[1] verbunden mit der daraus resultierenden großen Anzahl von "kommunikativen" Prozessen[2] pro Zeiteinheit erscheint es wenig sinnvoll, das Geschehen im Plasma als die Reaktion einzelner, isolierter Moleküle anzunehmen. Das heißt, im Niederdruckplasma (0,1 - 1 Torr) müssen die "kooperativen" Eigenschaften des Plasmagases mit einbezogen werden. Darunter sind der Energiefluß, der Ladungstransport, die gegenseitigen Umwandlungsmöglichkeiten der Teilchen (Charge-transfer-Prozesse) und die übrigen Interaktionen der Plasmaspezies zu verstehen. Aufgrund der Wirkung der geladenen Plasmateilchen, die mit ihren größeren Reaktionsquerschnitten und größeren Reaktionskonstanten die "Dichte" und die Wirksamkeit der aktiven Plasmaspezies erhöhen kann das Plasma als eine Art (schwach) "kondensierte" Phase betrachtet werden (siehe hierzu auch (7), (8)).
Es erhebt sich die Frage, wie entstehen die aktiven Plasmateilchen? Welcher Natur sind die Plasmareaktionen? Und müssen Reaktionen in der Plasmachemie als Radikal-, Metastable- oder Ionenmechanismen formuliert werden? Die diagnostischen Untersuchungen hierzu erfolgen meist mit spektroskopischen-(9), (10), Sonden- oder massenspektroskopischen-Sampling-Methoden (11), wobei jede Methode nur ein "Teilspektrum" des Plasmas betrachtet. Im Fall des MS-Samplings müssen außerdem Störungen der Plasmazustandsgrößen und Dichteverteilungsänderungen der Spezies berücksichtigt werden[3].

---

1) Bei 1 Torr ca. 10^{16} Teilchen/cm^3

2) Z_1 (1 Torr)$\approx 10^7$/sec (Stoßzahl eines Moleküls)

3) Beim MS-Sampling wird den herausgezogenen Teilchen i.a. zusätzliche Energie übertragen; außerdem spielen auch Reaktionsvorgänge in der Plasmarandzone eine Rolle (11).

Die Besetzung der (reaktiven) Energiezustände des Moleküls erfolgt - im Gegensatz zur Pyrolyse - von "oben" her. Das zeigen sowohl die spektroskopischen Arbeiten (12), (8), als auch die Tatsache, daß Niederdruckplasmen als "kalte" Entladung[1] bezeichnet werden. Direkte Rotations- und Translationsanregung findet in nur sehr begrenztem Umfang statt[2]. Wie die Anregung der Energieniveaus größerer organischer Moleküle zustande kommt, ist noch weitgehend ungeklärt. Diskutiert werden Resonanzphänomäne, Rekombinationsprozesse wie auch eine stufenweise "Aufheizung" der Moleküle (13), (14).
Massenspektroskopisches Sampling ergibt, daß im Plasma Radikale und Ionen nebeneinander vorliegen (11). Nur unzureichend beantwortet wurde jedoch bisher die Frage, inwieweit eine gegenseitige Umwandlung der Radikale und Ionen stattfindet, und welche Teilchensorte letztendlich beim Aufbau der Produkte die entscheidende Rolle übernimmt. Hierzu zwei qualitative Überlegungen:

a) Charge-transfer-Prozesse stellen einen Spezialfall der Ionen-Molekül-Reaktionen dar. Die Geschwindigkeitskonstanten solcher Reaktionen sind um Faktor 10^2-10^4 größer als die schneller Radikalreaktionen[3].

---

1) Charakterisiert durch ein Ungleichgewicht in der Elektronen-($\sim 3 \cdot 10^4$ °K) und Neutral- bzw. Ionentemperatur ($\sim 3 \cdot 10^2$ °K).
2) Erst beim Übergang zur Bogenentladung äquilibrieren sich die Energieverteilungen.
3) Bimolekulare Radikalreaktionen: $K \sim 10^8$ cm^3/Mol sec. (15). Bimolekulare Ionenreaktionen: $K \sim 10^{10}$-10^{12} cm^3/Mol sec. (15).

Begünstigt werden diese Reaktionen durch die größeren Stoßquerschnitte, die eine Folge der weitreichenden Ionen-Molekülkräfte sind. Aufgrund dieser Tatsache läßt sich ausrechnen, daß - ohne Berücksichtigung der Ionenproduktionsrate - bei Konkurrenz der Radikale und Ionen um die Produktbildung erstere um den Faktor 10^2 - 10^4 häufiger vertreten sein sollten. Doch zeigt sich, daß im Plasma - bei einem Druck von 1 Torr - der Quotient aus Neutralgasdichte und "stationärer" Ionendichte aber nur den Wert 10^4 - 10^5 besitzt[1] (4).

b) Wesentlich für das Plasmageschehen ist nicht nur die "stationäre" Ionendichte, sondern auch die Zahl der Ionisierungsakte pro Volumen und Zeiteinheit. Diese Größe läßt sich aus der gemessenen Aufbauzeit einer stationären Entladung in etwa abschätzen. Zur Zündung eines Plasmas werden ca. $\leq 10^{-7}$ sec. (14) benötigt, d.h. in dieser extrem kurzen Zeitspanne werden $\sim 10^{11}$ Ionen/cm^3 erzeugt ($\rightarrow \leq 10^{18}$ Ionisierungsakte/cm^3 sec)[2]. Somit wird jedes Plasmamolekül im Mittel (bei einer Aufenthaltszeit im Plasmavolumen von 10^{-1} sec.) etwa 10 mal ionisiert. Nicht berechnet ist hierbei die Ionisierungsrate, die sich aus Charge-transfer-Prozessen ergibt. Der tatsächliche Wert sollte also bei weitem höher liegen.

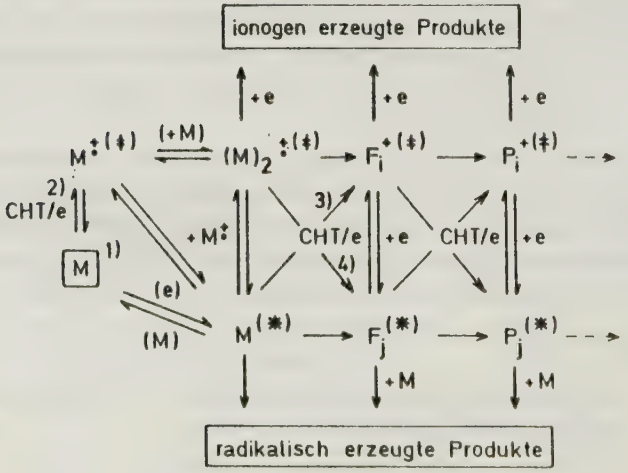
Aus diesen qualitativen Überlegungen kann abgeleitet werden, daß im Plasma reaktionsträger organischer Verbindungen - Verbindungen, die nur in sehr geringem Maße in Radikale zerfallen und somit eine geringe Radikalkonzentration erzeugen - Ionen-Molekül-Reaktionen überwiegen sollten.

---

1) 1 Torr: Neutralteilchendichte $\sim 10^{16}$/cm, Ionendichte $\sim 10^{11}$/cm^3 (4).

2) (Bei 1 Torr). Die größenordnungsmäßige Richtigkeit dieser Abschätzung wird durch die Berechnungen von H. Schlüter (12) bestätigt, der aus experimentellen Daten für Wasserstoff bei 10^{-1} Torr $> 10^{16}$ Ionisierungsakte/cm^{3}sec findet.

Zu dieser Gruppe sind die Aromaten mit "stabilen" Substituenten (R = H, CN, C_2H, OCH_3 u.a.) zu zählen. Bei Verbindungen hingegen , die unter Elektronenbeschuß leicht in Radikalfragmente zerfallen und somit eine hohe Radikalkonzentration zur Folge haben, sollte sich das Plasmageschehen über Radikalreaktionen beschreiben lassen (aliphatische Kohlenwasserstoffe, Ketone u.a.).
Inwieweit das Reaktionsgeschehen im Plasma durch eine der Spezies (Ionen oder Radikale) mehr oder weniger bestimmt wird, hängt also im wesentlichen vom Fragmentierungsverhalten der Ausgangsverbindungen und der Folgeprodukte sowie von deren Ionisierungspotentialen ab. Im selben Maße wirkt die Ionen- und Radikalproduktionsgeschwindigkeit und die gegenseitige Umwandlungsfähigkeit der Radikale und Ionen. Es handelt sich somit um eine Konkurrenzsituation zwischen ionogenen und nichtionogenen reaktiven Spezies. Dies sei nochmals im folgenden Schema graphisch dargestellt:



Erläuterungen zum Schema

1) Dies stellt nur eine Auswahl möglicher Prozesse dar.
2) CHT/e: Charge-transfer Reaktionen bzw. Elektronenstoßionisation (Charge-transfer bei $C_6H_6^{+\cdot} + C_6H_6$: $k = 8 \times 10^{10} cm^3/Mol\ sec$ (16).
3) z.B. Autoionisation/Chemiionisation mit anschließender Fragmentierung.
4) Neutralisation mit anschließender/gleichzeitiger Fragmentierung.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war es, festzustellen, welchem der oben aufgezeigten Reaktionswege im Plasma organischer Verbindungen eine größere Wahrscheinlichkeit zukommt, den Ionen- oder den Radikalreaktionen.

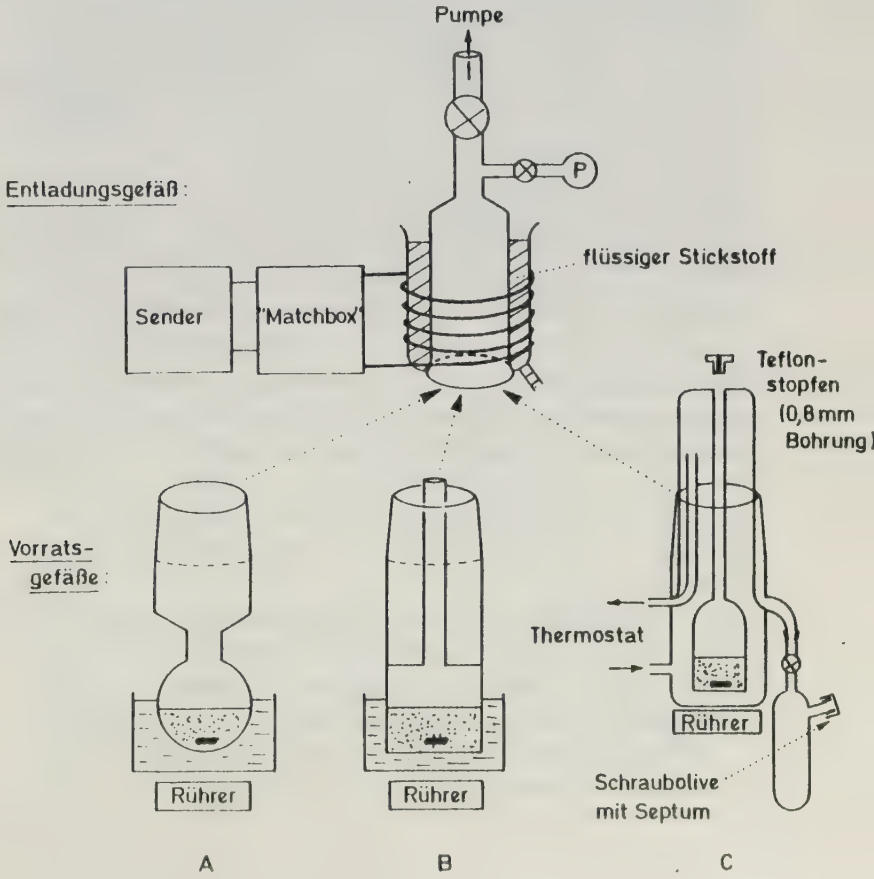
Dazu sollte eine neue Plasmaapparatur entwickelt werden, die es ermöglicht durch Abschrecken der Reaktionsvorgänge im Plasma Zwischenprodukte und thermisch wenig beständige Verbindungen abzufangen. Aus der Art der dabei erhaltenen Produkte wurden Rückschlüße auf das Reaktionsgeschehen in Niederdruckentladungen erwartet.
Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsverlaufes im Plasma sollten in dieser Apparatur isotopenmarkierte Verbindungen und Gemische verschieden markierter Ausgangssubstanzen umgesetzt werden. Die Isotopenmarkierung bedeutet dabei den kleinstmöglichen Eingriff in das Reaktionsgeschehen einer Plasmaentladung (17) und sollte somit ein ausgezeichnetes Hilfsmittel bei der Feststellung der Reaktionsvorgänge im Plasma darstellen. Aus den bei den Plasmaprodukten auftretenden Isotopeneffekten sollten Rückschlüße auf den Energieinhalt der reaktiven Spezies möglich sein. Aus den Isotopenverteilungen der Produkte sind Aussagen zur Molekularität der Produktbildung zu erwarten. Durch Umsetzung der markierten Ausgangsverbindungen unter anderen Energieübertragungsmethoden (Pyrolyse, Photolyse, Massenspektroskopie und Elektrochemie) und Vergleich der

Produktspektren, Isotopenverteilungen und Isotopeneffekten sollte die Frage geklärt werden, ob Plasmaprozesse analog zur Pyrolyse und zur Photochemie vornehmlich als Radikalreaktionen beschrieben werden müssen, oder ob in der Plasmachemie Ionenmolekülreaktionen das Reaktionsgeschehen bestimmen.
Das Reaktionsverhalten folgender Verbindungen sollte untersucht werden:

Benzol, Cyclooctatetraen, Styrol, Phenylacetylen und Anisol.

2. Die Quenchplasmaapparatur

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens organischer Verbindungen in Niederdruckentladungen ist eine neue Apparatur entwickelt worden mit der Zwischenprodukte und thermisch wenig beständige Produkte von Plasmaentladungen abgefangen werden können. Die Apparatur wird im folgenden als Quenchplasmaapparatur bezeichnet. Ihr Aufbau ist unten abgebildet:



Das abgebildete Reaktionsgefäß gleicht in etwa einer Sublimationsanordnung. Dabei wird Probenflüssigkeit aus einem beheizbaren Vorratsgefäß verdampft. Die Vorratsgefäße A und B dienen zum Verdampfen von Verbindungen die bei Raumtemperatur einen Dampfdruck in der Größe von 1 - 10 Torr besitzen. Bei den Verdampfungsgefäßen B und C fließt das Produktgemisch nach erfolgter Reaktion und dem Auftauender Anlage nicht wieder in die Vorlage zurück. Die Vorlage C eignet sich zum Verdampfen schwerer flüchtiger Verbindungen, da sie heizbar ist (Thermostat).

Der aufsteigende Dampf gelangt in den darüberliegenden, mit flüssigem Stickstoff gekühlten, Entladungsraum. Im Unterschied zu bisher verwendeten Apparaturen wird das Produktgemisch nicht erst einige Zentimeter und nach einiger Zeit hinter der Entladungszone abgeschreckt und ausgefroren, sondern am Ort des Plasmas. Damit werden die Aufenthaltszeiten der Primärprodukte im Plasmavolumen erheblich verkürzt und ihre Folgereaktionen untereinander und mit Plasmaelektronen eingeschränkt. Weiterhin gestattet diese Anordnung das Abfangen von thermisch unbeständigen Zwischenprodukten, da die Wand des Plasmagefäßes statt der sonst üblicherweise herrschenden $\geq 100^{\circ}C$ nun auf $-196^{\circ}C$ abgekühlt ist. Die Kühlfläche arbeitet nach dem Prinzip einer Kryopumpe. Sobald im Gefäß ein Druck von $\leq 10^{-2}$ Torr erreicht ist, kann die Vorpumpe abgeschaltet werden. Das heißt, die Destillation erfolgt sodann im geschlossenen System.
Der apparative Aufbau zeigt folgende experimentelle Vorteile:

- gute Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen, da es sich um ein geschlossenes System handelt.
  Einzige, von außen zu steuernden Variablen, sind die Temperatur des Heizbades und die ins Plasma hineingegebene Leistung. Beide Variablen sind normalerweise gut zu reproduzieren.

- Quantitatives Abfangen und Analysieren aller gasförmigen, flüssigen und festen Produkte. Das Gefäß braucht zur Probenentnahme nicht geöffnet zu werden - siehe Abb. Verdampfungsgefäß C.
- Möglichkeiten zum Abfangen thermisch wenig beständiger Zwischenprodukte.
- Bis zu Leistungen von etwa 60 - 80 W starke Unterdrückung der unerwünschten Polymerisation. Bei Plasmaumsetzungen des Styrols wurde fast kein Polymer gefunden.

Das Saugvermögen der als Kryopumpe wirkenden Kühlfläche ist außerordentlich hoch. So konnten in einem gesonderten Versuch 3g Benzol in weniger als 3 Min. bei 15°C Badtemperatur (Vorratsgefäß C) überdestilliert werden. Da Benzol bei 15°C einen Dampfdruck von ≤ 50 Torr erzeugt, der Druck oberhalb der Kühlfläche während des gesamten Versuches stets $\leq 10^{-2}$ Torr betrug, muß der Druckgradient zwischen der Eintrittsstelle des Benzoldampfes ins Plasma und der gekühlten Wand (Abstand ca. 3 cm) sehr groß sein.

Die Handhabung der Quenchplasmaapparatur ist im Kapitel 5.3 beschrieben.

Diese neuentwickelte Apparatur ist bei den im folgenden beschriebenen Umsetzungen des Benzols, Cyclooctatetraens, Styrols, Phenylacetylens und des Anisols verwendet worden.

3. Abschrecken von Plasmaentladungen und Isotopenmarkierung als Mittel zur Untersuchung organischer Plasmareaktionen

A Benzol und C_6H_6/C_6D_6-Mischungen

Einleitung

Das Reaktionsverhalten des Benzols unter verschiedenen Energieübertragungsmethoden ist seit längerer Zeit von mehreren Arbeitskreisen untersucht worden. Außerdem existiert eine große Anzahl von Publikationen, die das spektroskopische Verhalten (UV, MS, CI, etc.) des Benzols zum Inhalt haben.

Seit langem hat die Chemiker bei der Gasphasenreaktion des Benzols dessen große Reaktionsträgheit fasziniert. Und es hat nicht an vielfältigen Versuchen gefehlt, diesem Molekül die Energie so gezielt zuzuführen, daß es unter Bildung nur weniger Verbindungen in möglichst hohen Ausbeuten abreagiert. Dies scheiterte allerdings meist daran, daß fast alle aus Benzol entstehenden Produkte bei weiterer Energiezufuhr leichter reagieren als das Benzol selber. Man mußte also neben wenigen Prozenten der interessierenden Verbindungen die verstärkte Bildung des unerwünschten Polymeren in Kauf nehmen.

Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die bisherigen Ergebnisse der Pyrolyse, Photochemie, Radiochemie, Elektrochemie und der Plasmachemie des Benzols gegeben werden.

Die ersten Arbeiten zur Pyrolyse (und auch zur Funkenentladung) des Benzols wurden vor bereits 100 Jahren von Berthelot (18) durchgeführt. Spätere Untersuchungen (19), (20) beschäftigten sich eingehend mit der Produktbildung und der Polymerisationsfähigkeit des Benzols. Hauptprodukte sind neben sehr viel Polymeren

das Biphenyl und in geringerem Maße die Terphenyle und höherkondensierten Aromaten. An gasförmigen Verbindungen entstehen in geringem Umfang: H_2, CH_4 und C_2H_4. Die Bildung der Produkte wird auf die Reaktion von freien Radikalen zurückgeführt.

Die Photochemie des Benzols in flüssiger Phase ist intensiv von den Arbeitskreisen um Bryce-Smith (21) und Wilzbach und Kaplan (22) mit Blick auf die Benzolisomeren bearbeitet worden. Die Gasphasenphotolyse (23), (24) ergibt bei Wellenlängen unter 260nm folgende Produkte: H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_6, Benzvalen (?), Fulven, Biphenyl und teilweise bereits verkohltes Polymer (Hauptprodukt).

Die Radiochemie des Benzols in flüssiger und gasförmiger Phase (25), (26), (27), (28), (29) führt zu folgenden Verbindungen: H_2, C_2H_2, Biphenyl, Phenylcyclohexadien, Phenylcyclohexen und C_{12}-Verbindungen, in denen beide Ringe nicht aromatisch sind (25). In der Radiochemie werden sowohl Ionen-(28) als auch Radikalreaktionen (26),(27), (29) diskutiert.

Die elektrochemische Oxidation des Benzols (30) ergibt über Ionen/Radikalreaktionen ein Biphenyl enthaltendes schwarz-braunes Polymer.

Die Plasmachemie des Benzols ist von mehreren Autoren mit den unterschiedlichsten Energieeinkopplungsanordnungen eingehend untersucht worden. Die dabei gefundenen Verbindungen sind: H_2 (31), Acetylen (31),(32),(35), Methylacetylen (32), Allen (31),(32), Butadien (31), Fulven (32,35), Cyclohexadien (35), Cyclohexen (35), Phenylacetylen (37),(39),(34),(36), Styrol (37),(36), Toluol (37),(39),(34),(36), Äthylbenzol (34),(38),(39), Inden (37), Naphthalin (31),(39), Biphenyl ((31)-(33),(37)-(39),(35),(36)), Terphenyle (35), (36), (38) und Triphenylen (36).

Von diesen Verbindungen stellt Biphenyl in jedem untersuchten Fall das Hauptprodukt der gaschromatographisch

flüchtigen Verbindungen dar. Daneben wird in großen Mengen polymeres Material gefunden.

Das Polymere weist folgende C : H-Gehalte auf:

C : H = 0,97 (38)
C : H = 0,97 (39)
C : H = 0,9 (Benzollöslich) (32)
C : H = 1,05 (Benzolunlöslich) (32)

Die im Plasma des Benzols ablaufenden Reaktionen werden überwiegend über Radikale formuliert. Bedingt durch die sehr komplexen Reaktionsabläufe und Energieflüße im Plasma des Benzols u.a. organischer Verbindungen, sind die bisher vorgestellten Reaktionswege meist nur anhand von Analogieschlüssen zur Pyrolyse und Massenspektroskopie ((31)-(39)) und weniger durch direkte mechanistische Untersuchungen (11) zustande gekommen.
Aus diesem Grunde ist in der vorliegenden Arbeit durch Anwendung einer modifizierten Arbeitstechnik (Quenchen des Plasmas) und durch Vergleich der Ergebnisse des Benzolplasmas mit denen der Pyrolyse, Photolyse und der Elektrochemie, versucht worden, Einblicke in das Reaktionsgeschehen der Benzolentladung zu erhalten. Weitere wesentliche Informationen konnten durch den Einsatz von Benzol/Hexadeuterobenzol-Mischungen gewonnen werden. Weiterhin sind Versuche mit C_6D_6/H_2-Mischungen und ungequenchten Benzolplasmen durchgeführt worden.

Experimentelle Ergebnisse

Mit Benzol als Ausgangsmaterial sind die ersten orientierenden Quenchplasmaumsetzungen vorgenommen worden. Dabei sind die Leistung, die Benzoldurchflußrate (Temperaturerhöhung des Heizbades) und die verschiedenen Einbringungsmöglichkeiten des Benzoldampfes ins Quenchplasma (s. Kap.2"Die Quenchplasmaapparatur", Vorratsgefäße A - C) ausprobiert worden.
Aufgrund der Änderung sovieler Parameter ist es nicht möglich, quantifizierbare Abhängigkeitsverhältnisse (z.B. Umsatz gegen Leistung) für alle Umsetzungen anzugeben. Der Sinn der Variation der Parameter lag vielmehr darin, einen qualitativen Überblick über das Quenchplasma im Vergleich zu den bereits bekannten "Normal"-plasmaentladungen zu erhalten. Weiterhin ist in dieser Untersuchung im Gegensatz zu den oben zitierten Arbeiten versucht worden, möglichst viele - hinsichtlich des Molekulargewichts und chemischen Eigenschaften sehr unterschiedlichen - Produkte zu erfassen. Dies ist nur durch Verwendung mehrerer GC-Säulen möglich gewesen, womit ein Verzicht auf die Quantifizierbarkeit der Resultate verbunden war.
Als optimal erwies sich nach mehreren Versuchen die Quenchplasmaapparatur mit dem Verdampfungsgefäß C (Kap. 2). Bei mäßigen Leistungen ($\sim$ 60 - 80 W) und höheren Benzoldurchflußraten ($\sim$ 0,06mMol/sec) konnte sowohl die unerwünschte Polymerisation zurückgedrängt werden, als auch der Umsatz und die Ausbeute an den Dimeren des Benzols (Molekulargewicht: 156) relativ zur Biphenylbildung erhöht werden. Die folgende Aufstellung zeigt die Ergebnisse einiger Versuche. Die Resultate der übrigen Umsetzungen sind aufgrund der oben geschilderten Gründe nicht mitaufgenommen worden.

Leistungs- und Durchflußratenabhängigkeit (Flow) einiger Produkte der Benzolquenchplasmaumsetzungen

Leistung (W)	Flow (mMol/sec)	Umsatz (%)	davon Polymer (%)	Biphenyl (PV %)+	Dimere (PV %)	Rest (PV %)
50	0,02	~32	~30	~20	~7	~73
50	0,06	~6	≤5	~13	~14	~81
60	0,04	~32	>30	~7	<1	>92
70	0,02	~52	~50	~10	>1	<89
100	0,02	~68	~65	~6	<1	>93
20++	0,02	<1	~0	~60	~2	~38

+PV % = Produktverteilungsprozente bezogen auf den Umsatz an flüchtigen Produkten.

++Bei diesem Versuch wurde Benzol verwendet, das durch Toluol verunreinigt war.

Außer Biphenyl und den Dimeren des Benzols konnten noch eine Reihe weiterer Hauptprodukte der Quenchentladung des Benzols analysiert werden:
Acetylen, Diacetylen, Vinylacetylen, C_6H_4, ein Isomeres des Benzols, Cyclohexadien, Phenylacetylen und Isomere des Molekulargewichts M = 116. Auf die übrigen Produkte verteilen sich nur wenige Prozente.
Aus den bereits erwähnten Gründen sind für diese Verbindungen und eine Reihe weiterer Produkte in den folgenden Tabellen 1 und 2 nur die obere und untere Grenzwert ihrer Produktprozentverteilung angegeben.
Die linke Spalte zeigt die obere und untere Grenze der Deuteriumverteilung der Produkte der C_6H_6/C_6D_6-Gemisch-Entladungsversuche an. Die nächste Spalte gibt die Struktur

der Verbindungen an, sofern dies durch Zuspritzen, H/D-Austausch bzw. Massenspektren sichergestellt werden konnte. Die Zahl der mit H_2O bzw. D_2O austauschbaren aciden H's bzw. D's ist in der dritten Spalte angegeben. In der letzten Spalte sind die oberen und unteren Grenzwerte der Produktprozentverteilung der entstandenen Verbindungen enthalten. Aufgrund der experimentell beobachteten Isotopenzusammensetzungen ist eine Unterteilung in Produkte mit $M \leq 78$ (Tab. 1) und Produkte mit $M > 78$ (Tab. 2) vorgenommen (s. auch Tab. 3,4) worden.

Tab. 1: Quenchplasmaprodukte des Benzols mit $M \leq 78$

Molpeak MH -(MD)	Struktur	H/D-bzw. D/H-austauschbar	Grenzwerte der Prod.%Vertlg.
26-(28)	C_2H_2	n.b. +)	ca 15-20
40-(44)	Propin	1	0,6-1,4
50-(52)	Diacetylen	2	5 - 8
52-(56)	Vinylacetylen	1	
66-(72)	Cyclopentadien	0	1 - 3
66-(72)	C_5H_6	n.b. +)	
76-(80)	C_6H_4	n.b. +)	3 - 10
78-(84)	C_6H_6	1	0,6-2,3
78-(84)	C_6H_6	n.b. +)	1,1-7
78-(84)	C_6H_6	n.b. +)	2,2-11
78-(84)	Benzol	0	——

+) n.b. = nicht beobachtet

Ferner in Spuren: C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8, M = 54, 54, 66, 74.

Tabelle 2: Quenchplasmaprodukte des Benzols mit M > 78

Molpeak MH-(MD)	Struktur	H/D-bzw. D/H-austauschbar	Grenzwerte d. Prod.%Vertlg.
80-(88)	Cyclohexadien	0	3-16
92-(100)	Toluol	0	8-10
102-(108)	Phenylacetylen	1	6,5-12
104-(112)	Styrol	0	0,7-1,5
116-(124)	3-Phenylpropin	1	1
116-(124)	1-Phenylpropin	0	3,6
116-(124)	C_9H_8	0	5
116-(124)	C_9H_8	0	
126-(132)	Phenylbutadiin	1	1
128-(136)	Naphthalin	0	2
152-(160)	Biphenylen	0	0,4-2
154-(164)	Biphenyl	0	6-60
156-(168)	1,2,1',2'-Tetrahydrobiphenylen	0	1-14
156-(168)	Phenylcyclohexadien-2,4	0	
156-(180)	Phenylcyclohexadien-2,5	n.b. +)	
168-(180)	Isomere Diphenylmethane	n.b. +)	0,4-2
168-(180)	Isomere Diphenylmethane	n.b. +)	

+) n.b. = nicht beobachtet

Ferner in Spuren: M = 82, 92, 98, 128, 128, 130, 142.

In den beiden folgenden Tabellen ist der prozentuale D- bzw. H-Gehalt der in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Verbindungen angegeben. Mit aufgenommen wurden ferner die Ergebnisse der C_6H_6/C_6D_6-Gemisch-Pyrolyse, -Photolyse und -Elektrochemie sowie z.T. die der C_6H_6/H_2-Gemisch-Entladung.

Tabelle 3: Benzolplasmaprodukte mit M ≤ 78, Deuteriumverteilung der Produkte

Acetylen:

	C_2H_2	C_2HD	C_2D_2	$K_{C_2H_2}/K_{C_2D_2}$
unkorr.	>45,9	15,6	<38,5	---
korr[1]	>41,6	16,8	<41,6	>1

Propin:

	C_3H_4	C_3H_3D	$C_3H_2D_2$	C_3HD_3	C_3D_4
unkorr.	24,7	25,5	23,2	16,6	10

Diacetylen:

	C_4H_2	C_4HD	C_4D_2	$K_{C_4H_2}/K_{C_4D_2}$
unkorr.	45,6	28,5	25,8	---
korr.[1,2]	36,1	33,3	30,6	1,18

Vinylacetylen:

	C_4H_4	C_4H_3D	$C_4H_2D_2$	C_4HD_3	C_4D_4	$K_{C_4H_4}/K_{C_4D_4}$
unkorr.	35,4	16,8	16,6	10,1	21	---
korr.[2,3]	34,4	16,4	3,4	14,5	31,3	1,1

---

1) entnommen: Massot (40), Acetylen wurde um M=28(N_2) korrigiert.

2) H/D-Faktor = 3,5, ^{13}C-Korrektur

3) M-1, M-2, M-3 sind den Massenspektren von undeuterierten Verbindungen entnommen worden.

Bei den übrigen Fragmentprodukten ($M \leq 78$) kann qualitativ festgestellt werden, daß Cyclopentadien und sein Isomeres überwiegend als $C_5H_5D/C_5H_4D_2$ bzw. $C_5HD_5/C_5H_2D_4$ gebildet werden, mit einem deutlichen Isotopeneffekt auf der Seite der weniger deuterierten Cyclopentadiene. Das "Molpeakspektrum"[1] des C_6H_4 war nur schwer zu erhalten. Dennoch kann auf Grund der höheren Intensitäten von MH = 76 bzw. MD = 80 die vermehrte Bildung von C_6H_4 bzw. C_6D_6 festgestellt werden.
Ebenso zeigt das offenkettige, mit einer endständigen C-H-aciden Gruppe versehene, Benzolisomere bevorzugt C_6H_6 und C_6D_6.
Das nichtumgesetzte Benzol der C_6H_6/C_6D_6-Gemisch-Entladung wurde abdestilliert und sein Massenspektrum bei 70, 12, 11 und 10 eV Ionisierungsenergie aufgenommen. Der Vergleich mit den Spektren einer unbehandelten Probe zeigte, daß sowohl die Zusammensetzung ($C_6H_6/C_6D_6 = 1$) als auch die Massenspektren vor und nach der Plasmabehandlung identisch sind. Somit können intermolekulare H/D-Scramblingreaktionen ausgeschlossen werden.

---

1) Mit "Molpeakspektrum" wird im folgenden das aus den Molekülionenpeaks zusammengesetzte Massenspektrum von Verbindungen gleicher Struktur aber unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung bezeichnet (z.B. C_2H_2, C_2HD, C_2D_2 ergeben ein "Molpeakspektrum" von $M^{+\bullet}$ = 26, 27 und 28).

Tab. 4: Benzolplasmaprodukte mit M > 78
Deuteriumverteilung der Produkte

Cyclohexadien: MH = 80 – MD = 88 mit Max. bei C_6H_7D, $C_6H_6D_2$

Toluol: $K_{C_7H_8}/K_{C_7D_8}$ = 1,18

Quenchplasma

	(MH)92	93	94	95	96	97	98	99	100(MD)
unkorr.	13,2	17,2	12,6	12	10	12,9	11,4	7,3	3,4
korr.[1]	12,5	13,5	16,6	9,6	6,2	12,1	5,0	13,9	10,6

Vergleichswert Pyrolyse: $K_{C_7H_8}/K_{C_7D_8} \geq 2$

korr.[1]	≥12,5	22,9	0	22,9	0	25	0	10,4	6,3

Phenylacetylen: $K_{C_8H_6}/K_{C_8D_6}$ = 1,57

	(MH)102	103	104	105	106	107	108 (MD)
unkorr.	25,3	25,9	6,6	2,1	4,7	18,2	17,3
korr.[2]	27,2	25,7	4,7	1,7	4,3	19,1	17,3

Styrol: $K_{C_8H_8}/K_{C_8D_8} \approx 2{,}28$ (Pyrolyse: $K_{C_8H_8}/K_{C_8H_8} \approx 2{,}3$)

	(MH)104	105	106	107	108	109	110	111	112 (MD)
unkorr.	14,5	16,7	15,2	13,9	9,5	8,8	10,2	6,9	4,4
korr.[2]	14,0	16,6	13,7	15,4	8,5	6,1	10	9,7	6,1

M = 116: $K_{C_9H_8}/K_{C_9D_8} \approx 1$

	(MH)116	117	118	119	120	121	122	123	124 (MD)
unkorr.	11,5	10,7	13,5	17	11,2	13,9	11,3	5,4	5,4

Naphthalin: $K_{C_{10}H_8}/K_{C_{10}D_8} = 1,07$

Quenchplasma

(MH)	128	129	130	131	132	133	134	135	136 (MD)
unkorr.	11	10,5	10,9	11,7	12,5	11,5	11,3	10,1	10,5
korr.[3]	12,2	10,1	10,3	11,6	12,4	10,9	10,6	10,6	11,3

Vergleichswert Pyrolyse: $K_{C_{10}H_8}/K_{C_{10}D_8} \leq 3,2$

unkorr.	5,4	8	13,4	17,7	22,3	17,7	9,7	4	1,7

Biphenylen: $K_{C_{12}H_8}/K_{C_{12}D_8} = 0,96 \pm 0,1$

Quenchplasma

(MH)	152	153	154	155	156	157	158	159	160 (MD)
unkorr.	11,2	8,5	10	13,4	16,9	11,5	7,8	9,8	10,9
korr.[4]	13,8	5,8	7,5	12,6	18,1	9,9	5,3	13	14,1

Isotopenverhältnis MH 152:156:MD 160 = 0,30:0,39:0,31

Vergleichswert Pyrolyse: $K_{C_{12}H_8}/K_{C_{12}D_8} = 2,33 \pm 0,1$

unkorr.	5,2	8,7	14,2	18,8	21,1	16,4	9,1	4,1	1,9
korr.[4]	4,2	5,5	11,4	18,7	23,9	19	10,3	5,2	1,8

Isotopenverhältnis MH 152:156:MD 160 = 0,14:0,80:0,06

Biphenyl: $K_{C_{12}H_{10}}/K_{C_{12}D_{10}} = 1,62 \pm 0,05$

Quenchplasma

(MH)	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	(MD)
korr.[5]	19,9	7,1	2,8	2,3	7,1	30,9	6,5	2,2	3	6	12,3	

Isotopenverhältnis MH 154:159:MD 164 = 0,31:0,49:0,19

Vergleichswert Elektrochemie: $K_{C_{12}H_{10}}/K_{C_{12}D_{10}} = 1,42 \pm 0,1$

korr.[4]	24,9	3,6	5,5	0	2,2	41,4	1	< 3,6	0	0(?)	17,6	

Isotopenverhältnis MH 154:159:MD 164 = 0,3:0,5:0,2

Vergleichswert Massenspektrum

C_6H_6/C_6D_6 (1:1): $K_{C_6H_5^+}/K_{C_6D_5^+} = 1,43$

Vergleichswert Pyrolyse: $K_{C_{12}H_{10}}/K_{C_{12}D_{10}} = 2,39 \pm 0,05$

(MH)	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	(MD)
korr.[5]	16,8	8,6	5,9	5,8	10,3	26,3	8,1	3,9	3,1	4,2	7	

Isotopenverhältnis MH 154:159:MD 164 = 0,34:0,52:0,14

Vergleichswert Photolyse: $K_{C_{12}H_{10}}/K_{C_{12}D_{10}} = 3,2 \pm 0,2$

korr.[4]	24,8	4,8	6,1	5	8,9	23,7	2,8	2,5	5,6	8,1	7,8	

Isotopenverhältnis MH 154:159:MD 164 = 0,44:0,42:0,14

Vergleichswert Quenchentladung C_6D_6/H_2: Biphenyl

$C_{12}D_{10}$ (75%), $C_{12}HD_9$ (< 25%)

MH 156 (Dimeres des Benzols): $K_{C_{12}H_{12}}/K_{C_{12}D_{12}} = 0,98 \pm 0,05$

(1,2-1',2'-Tetrahydrobiphenylen)

Quenchplasma

(MH)	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	(MD)
unkorr	8,9	8,1	6	6,2	7,4	9,9	13,9	8,8	5,2	6,5	6,1	7,7	5,4	
korr.[6]	8,6	6,6	4,6	5	3,4	7,7	18,1	11,7	0,7	5,6	5,3	13,9	8,8	

Isotopenverhältnis MH 156:162:MD 168 = 0,24:0,51:0,25

Vergleichswert Quenchentladung C_6D_6/H_2:

$C_{12}D_{12}$ (> 25%), $C_{12}HD_{11}$ (< 75%)

Korrektur der "Molpeakspektren" mit:

1) ^{13}C,M-H(D), H/D-Faktor = 3,5 (41)
2) ^{13}C,M-H(D), H/D-Faktor = 1,45 (analog C_6H_6/C_6D_6)
3) ^{13}C,M-H(D), H/D-Faktor = 1,7
4) ^{13}C,M-H(D), M-H_2(HD,D_2), H/D-Faktor = 1,45
5) ^{13}C, bei 11 eV Ionisierungsenergie aufgenommen (identische Ergebnisse wie 4).
6) ^{13}C,M-H(D), M-H_2 (HD,D_2), H/D-Faktor = 1,45

Terphenyle und höherkondensierte Aromaten konnten im Plasmagemisch nicht gefunden werden.
In zwei Fällen wurde der C/H-Gehalt des Polymeren analytisch bestimmt:

$$C_{1,0} : H_{0,9} : O_{0,05}$$

bzw.

$$C_{1,0} : H_{0,86} : O_{0,07}$$

Ferner ist vom Polymeren ein Infrarotspektrum aufgenommen worden. Demnach enthält es ein bis zweifach substituierte aromatische Ringe (756, 694,5 cm^{-1}) neben olefinischen C-C-Doppelbindungen (1600 - 1712 cm^{-1}) und aliphatischen Seitengruppen (2855, 2890 cm^{-1}). Sein IR-Spektrum hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem des Polystyrols. Allerdings legen seine dunkelgelbe Farbe, das Vorhandensein von olefinischen C-C-Doppelbindungen sowie der Substitutionsgrad des aromatischen Ringes die Vermutung nahe, daß es sich um ein teilweise vernetztes Alkylphenyl-Polymer mit zusätzlichen Doppelbindungen in der Seitenkette handelt (42). Dem würde auch der gefundene C/H-Gehalt entsprechen.
Die Behandlung des Produktgemisches des Benzolquenchplasmas mit Br_2/CCl_4 ergab, daß die Produkte der Massen M = 52, 66, die drei Isomeren M = 78 und M = 80, 156 im Gegensatz zu M = 76 (C_6H_4) Brom addieren. Die Produkte der Masse M = 78 und M = 156 (Dimere) verschwanden im Laufe einiger Tage aus dem Gemisch, d.h. ihre thermische Beständigkeit ist nicht sehr groß.
Ein zusätzlicher Versuch, in dem bereits ausgefrorene Benzolfilme (-196°C) mit einem 50 W-Plasma über 45 Min. behandelt wurden, ergab einen etwa <1%igen Umsatz des Benzols, wobei ausschließlich das Polymere gebildet wurde. Demnach entstehen im Plasma die flüchtigen Produkte in Gasphasenreaktionen, während die Polymerisation wohl

überwiegend als Wandreaktion beschrieben werden darf. Die Versuchsbedingungen, Analytik sowie der apparative Aufbau befinden sich im experimentellen bzw. apparativen Teil dieser Arbeit. (Kap. 5 und 6)

Diskussion der Ergebnisse

Die Variation der Leistung und der Benzoldurchflußrate ergibt folgendes qualitatives Bild: (siehe Tabelle S.16)

1. Erhöhung der Leistung (von 50 W auf 100 W) und Herabsetzung der Durchflußrate (von 0,06mMol/sec auf 0,02 mMol/sec) hat erhöhten Umsatz (von 6% auf 68%) zur Folge, wobei dieser allerdings zum weitaus größten Teil auf die vermehrte Produktion des Polymeren (von $\leq$5% auf 65%) zurückzuführen ist. Der Anteil der flüchtigen Verbindungen steigt in derselben Richtung nur von 1% auf 3% an.
2. Bei den (isomeren) Dimeren des Benzols (M = 156) kann eine starke Leistungs- und Durchflußratenabhängigkeit festgestellt werden. So beträgt z.B. der Quotient der Flächenintegrale der Produkte des Molekulargewichts MG = 154 (Biphenyl) und MG = 156 (Dimere) bei mäßigen Leistungen ($\sim$ 50 W) und höheren Durchflußraten ($\sim$0,06 mMol/sec) 0,9 : 1, während er bei den höchsten Leistungen (100 W) und niedrigsten Durchflußraten (0,02mMol/sec) einen Wert von ca. 10 : 1 erreicht. Im ungequenchten Plasma des Benzols liegt dieser Quotient weit mehr auf Seiten des Biphenyls (> 22 : 1).
   Die Isotopenzusammensetzungen und Isotopeneffekte bei der Bildung der in den Tabellen 3 und 4 aufgeführten Verbindungen geben Hinweise auf das Reaktionsgeschehen im Benzolplasma, insbesondere bei Hinzuziehung der Ergebnisse der Benzolpyrolyse, -elektrolyse,-photolyse, und-radiolyse (28)und des Massenspektrums der C_6H_6/ C_6D_6 (1:1) Mischung.

Die Isotopenmarkierung der Produkte zeigt, ob monomolekulare oder höhermolekulare Reaktionen vorliegen. Monomolekulare Zerfälle liefern Produkte, die entweder nur Wasserstoff- oder nur Deuteriumatome enthalten. Bei höhermolekular entstandenen Verbindungen geben die Isotopengehalte und die auftretenden Isotopeneffekte, sofern Vergleichsdaten aus anderen Umsetzungsarten vorliegen, Hinweise auf den Energieinhalt bzw. die Art der reaktiven Spezies des Benzolplasmas.

a) Plasmaprodukte des Benzols mit $M \leq 78$

Die Deuterierungsgrade dieser Verbindungen sind in der Tabelle 3 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß Acetylen, Diacetylen, Vinylacetylen, C_6H_4 und eines der Benzolisomeren auf einem überwiegend monomolekularem Weg gebildet werden. So müßte sich z.B., ausgehend von der rein statistisch errechenbaren Verteilung der isotopenmarkierten Acetylene, bei einer bimolekularen Reaktion ein Verhältnis von 1:2:1 für C_2H_2:C_2HD:C_2D_2 ergeben.
Tatsächlich beträgt es allerdings nur > 1:0,4:1. Daraus folgt, daß Acetylen zu etwa 70% monomolekular aus Benzol entsteht.
Auf analoge Weise errechnen sich für Diacetylen und Vinylacetylen monomolekulare Bildungsanteile von über 50%. Der dennoch beträchtliche Prozentsatz an höhermolekular gebildetem C_4HD bzw. C_4HD_3 und C_4H_3D sollte sich auf Disproportionierungs- bzw. H(D)-Eliminierungs/Additionsreaktionen des zu beiden Produkten führenden C_4H_3- (bzw. C_4D_3-) Vorläuferradikals zurückführen lassen (siehe Schema S.31).

Eindeutig mehrstufig - wahrscheinlich bimolekular - entstehen Propin, das Cyclopentadien und seinIsomeres. Die bimolekulare Bildungsweise des Propins ließ sich im Versuch C_6D_6/H_2 eindeutig nachweisen, da neben C_3D_4 beträchtliche Mengen an C_3HD_3 gebildet wurden.
Rein qualitativ kann bei allen Produkten ein mehr oder minder schwach ausgeprägter Isotopeneffekt (k_H/k_D ca. 1,2 ± 0,2) zugunsten der weniger bzw. undeuterierten Verbindungen festgestellt werden.
Dies läßt sich mit der beim Hexadeuterobenzol im Vergleich zum Protiobenzol um etwa 1,2 kcal/Mol (15) tiefer liegenden Nullpunktsenergie erklären. Die Differenz der Nullpunktsenergien führt, da für die reaktiven Übergangszustände beider Moleküle ein gleich hoher Aktivierungsberg angenommen werden kann, zu einer etwas höheren Resistenz des Benzol-d_6 gegen elektronenstoßinduzierte Fragmentierung.
Es erhebt sich nun die Frage, aus welchen Energieniveaus heraus die Benzolmoleküle zerfallen. Sicherlich kann die rein auf thermische Aufheizung des Moleküls beruhende Fragmentierung aufgrund der im Quenchplasma sehr niedrigen Umgebungstemperatur ausgeschlossen werden. Außerdem müßte bei thermischer Produktbildung in deren Verlauf unimolekular C-H- bzw. C-D-Bindungen gebrochen werden, Isotopenfaktoren in der Größenordnung von (k_H/k_D ca. 6-8 (300°K)) (44) beobachtet werden. Die hier gefundenen Isotopenfaktoren (1,2 ± 0,2) sind wesentlich niedriger, sodaß eine rein thermische Fragmentierung durch Translationsanregung von Schwingungszuständen nicht in Frage kommt. Eine weitere Möglichkeit besteht in der photochemischen Anregung des Benzols in das (elektronische) S_1- und S_2-Niveau, aus dem heraus durch Strahlungs- bzw. strahlungsloser Desaktivierung schwingungsangeregte S_1- bzw. S_0-Zustände erreicht werden. Die aus diesem, wie auch immer gearteten Zuständen, erfolgende Fragmentierung sollte aber einen Isotopenfaktor in der Größenordnung von k_H/k_D ca. 3 erzeugen, wie dies bei der noch zu besprechenden photochemischen Biphenylbildung

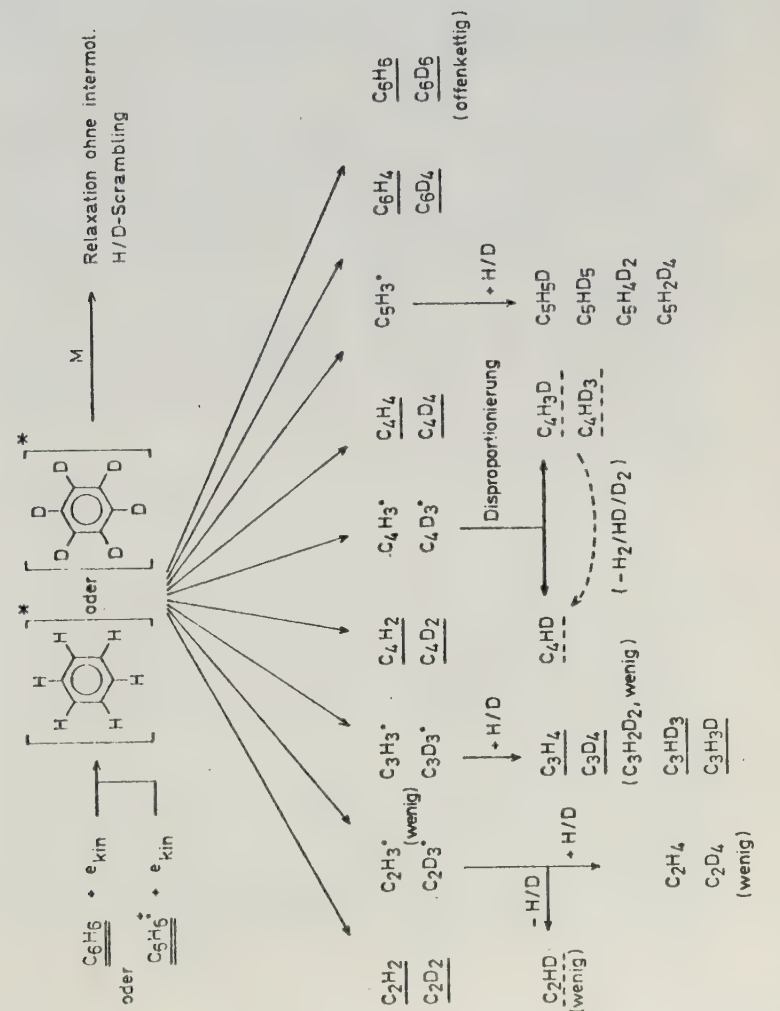
gemessen wird. Es verbleiben noch der direkte Zerfall des Benzolions mit anschließender Neutralisierung der Fragmente und der Zerfall des Benzols aus hochangeregten Zuständen (S_n, T_n mit $n \geq 2$), wobei letztere durch direkte Anregung oder durch Neutralisation von Benzolionen zustande kommen können. Gegen den zur Massenspektroskopie analogen ionischen Zerfall spricht - außer dem wesentlich höheren Druck im Plasma - die relativ hohe Intensität der ungradzahligen Fragmentionen im Massenspektrum des Benzols (F_i^+ = 77, 63, 51, 39). Aus diesen Framentionen sollten nach Neutralisation und H(D)-Abstraktions/Additionsreaktionen überwiegend höhermolekular erzeugte Produkte entstehen. Auch erklärt der ionische Zerfall nicht den hohen Prozentsatz an Acetylen. Weiterhin, und dies zeigen ICR-Messungen (45) an C_6H_6/C_6D_6-Mischungen, reagieren Fragmentionen ausgeprägt bimolekular unter H/D-Scrambling, d.h. die daraus resultierenden Produkte sollten ebenfalls in hohem Maße H/D-Scrambling zeigen. Dies trifft für die meisten Fragmentprodukte des Benzolquenchplasmas jedoch nicht zu. Die im Quenchplasma gefundenen Ergebnisse deuten vielmehr auf eine überwiegend zu neutralen Bruchstücken führende elektronenstoßinduzierte Fragmentierung des Benzols aus superangeregten Energiezuständen hin. Die in diesem Zusammenhang von Reeher (46) und anderen Autoren (47, 48, 49) untersuchte Neutralfragmentierung von elektronenstoßangeregtem Benzol stimmt bezüglich der prozentualen Ergebnisse und der daraus zu erwartenden Isotopenverteilung der Produkte qualitativ recht gut mit den vorliegenden Resultaten überein. Nach Reeher fragmentiert Benzol hauptsächlich zu folgenden neutralen (nicht ionisch!) Molekülen: H_2, C_2H_2 (23,8%), C_4H_2 (20,6%), C_4H_4 (11,9%), C_6H_4 und wenig C_6H_2. In geringerem Umfang bilden sich die Radikale: H•, CH_3• (4%), C_2H_3• (2%), C_3H_3• (17,8%), C_4H_3• (8%) und nur in Spuren das C_5H_3-Radikal. Nach diesen Ergebnissen zerfällt Benzol unter

Elektronenstoß also überwiegend in abgesättigte Moleküle und nur zum geringen Teil in Radikale.
Die Neutralfragmentierung des Benzols im Plasma über elektronisch hoch angeregte Zustände wird ferner durch das Plasmaemissionsspektrum des Benzols gestützt. In ihm wird eine starke Population hochangeregter Elektronen- und Schwingungsniveaus beobachtet (12). Außerdem gelang es Schüler (50), im Plasma des Benzols strahlungsrelaxierendes Diacetylen sicher nachzuweisen. Die dem Plasma zum Teil verwandte Radiochemie (28) ergibt bei der Radiolyse von C_6H_6/C_6D_6-Mischungen ebenfalls die überwiegend monomolekulare Bildung des Acetylens. Hentz (28) konnte weiterhin durch Einsatz des Radikalfängers NO bei der Gasphasenradiolyse des Benzols den monomolekularen Zerfall zu neutralen Fragmenten sicherstellen. Bei ihm zeigen nur die intermediär entstehenden Radikale wie C_3H_3 (Propinvorläufer) und z.T. C_4H_3· (Diacetylenvorläufer) bei Zusatz von NO eine Konzentrationsabnahme, nicht aber die abgesättigten Moleküle C_2H_2, H_2 etc.. Hentz diskutiert hochangeregte Energiezustände bzw. durch Neutralisation von Benzolionen erzeugte hochangeregte Energieniveaus als Vorläufer des monomolekularen Benzolzerfalls.
Zusammenfassend läßt sich das Framentierungsverhalten des Benzols im Plasma als Folge monomolekularer Zerfallsreaktionen von energetisch hochangeregten Benzolmolekülen beschreiben. Die Besetzung der zum Zerfall führenden Energiezustände erfolgt entweder durch Elektronenstoß oder durch dissoziativen Elektroneneinfang des $C_6H_6^+$-Ions. Die Molekularität des Zerfallsprozesses wie auch die zugehörigen hochangeregten Energieniveaus des Benzols sind mit den Isotopenverteilungen und den auftretenden Isotopeneffekten zu erklären.

Das Reaktionsgeschehen im Plasma zeigt, bezogen auf Produkte mit $M \leq 78$, folglich keine Analogie zur Pyrolyse, Photochemie und Massenspektrometrie des Benzols.

Das folgende Schema veranschaulicht noch einmal graphisch die monomolekularen Fragmentierungskanäle des Benzols mit den zum Teil sich anschließenden bimolekularen Absättigungs- bzw. Disproportionierungsreaktionen, wie sie sich aus den Isotopenzusammensetzungen ergeben:

Monomolekulare Zerfallsreaktionen des Benzols:



b) Plasmaprodukte des Benzols mit M > 78

Formal läßt sich die Bildung aller Syntheseprodukte durch entsprechende Reaktionen der Zerfallsprodukte miteinander bzw. mit intakten Benzolmolekülen herleiten. Gegen diese in der Pyrolyse beobachtbare und im Plasma bereits zum Teil diskutierte Reaktionsweise (33) sprechen allerdings die in der vorliegenden Untersuchung gefundenen Isotopenmarkierungen und Isotopeneffekte bei der Bildung der Produkte. Die meisten Syntheseprodukte können nicht - in Analogie zur Pyrolyse und zur Photolyse - durch Reaktion eines Zerfallbruchstückes mit einem intakten Benzolmolekül erklärt werden. Die Ergebnisse und die folgende Diskussion zeigen vielmehr, daß die überwiegende Zahl der Aufbauprodukte durch Zusammengehen eines Fragments mit einer nicht als Fragmentprodukt vorkommenden reaktiven C_6-Spezies gebildet werden. Entsprechend der Größe der experimentell beobachteten Isotopenfaktoren läßt sich bei der Bildung der Syntheseprodukte des Benzolquenchplasmas die Wirkung dreier Isotopeneffekte feststellen:

1. Produktbildung begleitet von einem Isotopenfaktor in der Größe von $k_H/k_D = 1{,}45$ (bei Phenylacetylen und Biphenyl).
2. Produktbildung mit einem Isotopeneffekt in der Größe von $k_H/k_D = 1{,}1 - 1{,}2$ (bei Toluol, Naphthalin und bei Phenylacetylen und Biphenyl).
3. Produktbildung mit einem Isotopeneffekt von $k_H/k_D \approx 1$ (bei C_9H_8(M=116) und $C_{12}H_{12}$ (M= 156)).

Der Isotopeneffekt von 1,45 ist - wie noch gezeigt wird - auf die Bildung von C_6H_5-Spezies zurückzuführen (s. Phenylacetylen und Biphenylbildung). Da die Rückreaktion dieser Spezies zum Benzol wegen des Fehlens von intermolekularen Anteilen im Benzol nach der Plasmareaktion ausgeschlossen werden kann, muß eine unimolekulare Bildung der C_6H_5-Spezies

vorliegen, d.h. es handelt sich hierbei um einen unimolekularen Isotopeneffekt (UIE). Aufgrund der geringen Größe des Isotopenfaktors bei der zweiten Gruppe von Verbindungen (s.o. 2.) dürfte es sich dabei um einen sekundären kinetischen Isotopeneffekt (KIE) handeln (s. dazu auch (44)). Beim Phenylacetylen und beim Biphenyl läßt sich aus der Tabelle 4 die multiplikative Wirkung zweier Faktoren entnehmen, daher sind beide Verbindungen in die Gruppe 1. und 2. aufgenommen worden.
Aus den experimentellen Daten der Tabelle 4 läßt sich weiterhin zwischen Verbindungen unterscheiden, bei denen eine nicht charakteristische oder eine nur schwach ausgeprägte Verteilung der Isotopenmarkierung auf alle Massen von MH (perprotioniert) bis MD (perdeuteriert) vorliegt, und solchen Produkten, die bevorzugt bestimmte Isotopenzusammensetzungen aufweisen. Zur letzten Gruppe gehören:

Phenylacetylen, Biphenylen, Biphenyl und das Dimere des Benzols (MH = 156).

In die Gruppe mit wenig charakteristischer Deuteriumverteilung fallen:

Cyclohexadien, Toluol, Styrol, die Isomeren C_9H_8 und Naphthalin.

Sie alle, mit Ausnahme des Styrols ($k_H/k_D \geq 2{,}28$), weisen Isotopenfaktoren in der Größenordnung von 1 - 1,18 auf. Aufgrund ihrer wenig charakteristischen Isotopenverteilung sind naturgemäß nur eingeschränkte Aussagen zum Bildungsmechanismus möglich. Die Verteilung kann sowohl durch H/D-Scramblingreaktionen intermediärer Spezies bzw. durch Fragmentierung höhermolekularer Teilchen erklärt werden. Trotz der sehr komplexen Reaktionsabläufe bei der Bildung dieser Produkte ergibt sich die Möglichkeit, gewisse Reaktionsmechanismen auszuschließen.

Cyclohexadien weist alle D-Gehalte von D=0 bis D=8 auf, mit leichter Bevorzugung von C_6H_7D und $C_6H_6D_2$. Die Plasmaumsetzung von Hexadeuterobenzol unter Zumischung von H_2 ergab überwiegend C_6D_8 und C_6D_7H neben viel weniger $C_6D_6H_2$. Dagegen konnte in der Gasphasen-Pyrolyse des C_6H_6/C_6D_6-Gemische kein Cyclohexadien gefunden werden.

Die Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß Cyclohexadien nicht durch Reaktion von H(D)-Atome mit Benzol-d_6 aufgebaut wird. Denn, wie bereits gezeigt werden konnte (43), läßt sich die Reaktion nicht auf der Stufe des Cyclohexadiens aufhalten, sondern führt zu überwiegend hochhydrierten C_6-Verbindungen bzw. in noch stärkerem Maße unter H-Verlust zurück zum Benzolmolekül. Weder die hochhydrierten C_6-Verbindungen noch intermolekular H/D-ausgetauschtes Benzol lassen sich im Produktgemisch der Plasmaumsetzung finden.

Alternativ zu Radikalreaktionen könnte die Cyclohexadienbildung im Plasma durch die bereits von Gaspar (51), Zocchi (52) und Wexler (53) untersuchten Ionen-Molekülreaktionen (IMR)beschrieben werden:

$$C_6H_5^+ + D_2 \longrightarrow C_6H_5D_2^+$$

$$\text{bzw. } C_6H_6^{+\cdot} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_7^+ + C_6H_5^\cdot$$

Nach Neutralisation der Ionen und Wasserstoffeinfang entsteht Cyclohexadien. Hiermit würde die Isotopenzusammensetzung des markierten Cyclohexadiens in etwa übereinstimmen. Radikalreaktionen in Folge von Wasserstoffübertragungsreaktionen können allerdings nicht ausgeschlossen werden.

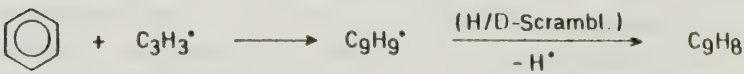
Bei dem im Plasma und in der Pyrolyse gebildeten Toluol unterscheiden sich sowohl die Isotopenzusammensetzungen als auch die Isotopenfaktoren ganz deutlich voneinander. Im Plasma liegen die Maxima in der Deuterierung bei

$C_7H_6D_2$ und C_7HD_7, neben weniger C_7H_7D, C_7H_8, $C_7H_3D_5$ und C_7D_8. Der Isotopeneffekt wird zu k_H (92)/k_D (100) = 1,18 bestimmt. Dagegen weist das pyrolytisch gebildete Toluol mit abnehmender Intensität folgende Zusammensetzung auf: C_7H_7D, $C_7H_5D_3$, $C_7H_3D_5$, C_7H_8, C_7HD_7 und C_7D_8. Der Isotopenfaktor beträgt hier k_H (92)/k_D (100) $\geq$ 2 und im Gegensatz zum Plasma findet sich kein Toluol der Zusammensetzung $C_7H_6D_2$, $C_7H_4D_4$ und $C_7H_2D_6$.
Im C_6D_6/H_2-Gemisch-Plasma wird überwiegend C_7HD_7 (48%), C_7D_8 (26%) und $C_7H_3D_5$ (21%) gebildet.
Der Aufbau des Toluols in der C_6H_6/C_6D_6-Pyrolyse läßt sich befriedigend durch Reaktion von Methylradikalen mit Benzol (C_7H_8, $C_7H_5D_3$, $C_7H_3D_5$, C_7D_8) erklären. In einer Nebenreaktion tauscht bereits entstandenes Toluol, durch weitere Pyrolyse, über das Benzylradikal, H- bzw. D-Atome aus (C_7H_7D und C_7HD_7).
Im Plasma hingegen finden offensichtlich weitaus komplexere Reaktionsabläufe statt. Sie führen zu einer völlig anderen Isotopenmarkierung und zu wesentlich niedrigeren Isotopeneffekten. Neben der Methylradikalreaktion kommen noch Carben-, Ionenmolekülreaktionen des Tropylliumions (54) und Benzylradikalreaktionen in Frage. Für den Ionenmechanismus spricht das Verhältnis des weniger deuterierten Toluols (MH = 92 - 96) zum perdeuterierten (M = 96 - MD 100). Sein geringer Wert von 1,34 läßt sich mit einer pyrolytischen Bildung des Toluols schlecht vereinbaren. Das Auffinden von Äthan und Äthylen im Produktgemisch des Plasmas zeigt ferner, daß Methylradikale und Carben z.T. an der Reaktion beteiligt sein dürften. Die Toluolbildung im Plasma kann also nicht auf einen einfachen Reaktionsmechanismus zurückgeführt werden, sie zeigt allerdings deutliche Unterschiede zu pyrolytischen Prozessen bei der Methyl- und Benzylradikalreaktionen überwiegen.

Das Styrol des Benzolplasmas weist einen relativ großen Isotopeneffekt auf. Es entsteht überwiegend das weniger deuterierte Styrol ($k_H/k_D \geq 2{,}28$). Die Höhe des Isotopeneffektes und das Auftreten aller möglichen Isotopenzusammensetzungen schließen aus, daß Styrol bzw. eines seiner Vorläuferradikale durch Verlust von Wasserstoff zum Phenylacetylen ($k_H/k_D = 1{,}57$) weiterreagieren. Das bedeutet, im Benzolplasma entsteht Phenylacetylen nicht durch Dehydrierung von Styrol. Obgleich das Styrol im Plasma und in der Pyrolyse in etwa denselben Isotopeneffekt aufweist, unterscheiden sich die Isotopenzusammensetzungen so sehr, daß ein für beide Umsetzungsarten gemeinsamer Mechanismus wenig wahrscheinlich erscheint. Ein einfacher Bildungsmechanismus für das Styrol kann aufgrund der wenig charakteristischen Isotopenverteilung ausgeschlossen werden.

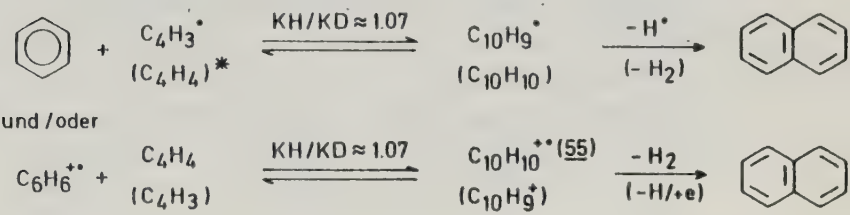
Die Korrektur des "Molpeakspektrums" um M-H(D) bei den C_9H_8/C_9D_8-Kohlenwasserstoffen zeigt einen Isotopeneffekt bei diesen Produkten von etwa $k_H/k_D \approx 1$. Wie später noch gezeigt werden wird (s. Biphenylbildung), schließt dies die Entstehung der C_9-Verbindungen über Phenylradikale bzw. -ionen aus.

Rein qualitativ ergibt sich die vermehrte Bildung von $C_9H_5D_3$ und $C_9H_3D_5$ neben C_9H_8 und C_9D_8. Damit könnte folgender Radikalmechanismus im Einklang stehen:



Hier könnte also möglicherweise der Fall vorliegen, wo eine Reaktion eines Fragmentbruchstückes der Neutralfragmentierung mit Benzol stattfindet. Die intermediäre Bildung von Ionen ist allerdings nicht auszuschließen.

Die Naphthalinbildung wird von einem schwachen (sekundären) Isotopeneffekt ($k_H/k_D \approx 1{,}07$) begleitet. Die Isotopenverteilung ist wenig charakteristisch, d.h. entweder wird Naphthalin auf mehreren unabhängigen Reaktionswegen (radiaklisch und/oder ionisch) gebildet oder - dies erscheint weniger wahrscheinlich - es findet in einer Zwischenstufe reger H/D-Austausch statt. Der Reaktionsablauf könnte wie folgt formuliert werden:

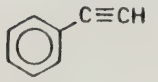


D.H. Reaktionen des Benzols bzw. des Benzolions mit den Fragmentradikalen $C_4H_3\bullet$ bzw. $C_4H_4\bullet$.
Das Naphthalin der Pyrolyse besitzt dagegen eine glockenförmige Isotopenverteilung zwischen $C_{10}H_8$ und $C_{10}D_8$.
Der Isotopeneffekt ist wesentlich größer als der im Plasma ($k_H/k_D \approx 3{,}2$).

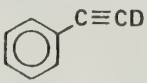
Während die wenig charakteristische Verteilung in der Isotopenmarkierung bei dieser ersten Gruppe von Produkten des Benzolplasmas Aussagen in Bezug auf die Reaktionsmechanismen einschränkt, können bei der zweiten Gruppe, dem Phenylacetylen, Biphenylen, Biphenyl und dem Dimeren des Benzols (MH = 156) weitergehende Reaktionsvorschläge gemacht werden. In dieser Gruppe spielen Folgereaktionen (H/D-Scrambling) eine untergeordnete Rolle.

Phenylacetylen

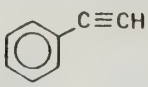
Die Phenylacetylenbildung im Benzol-Quenchplasma verläuft sehr selektiv. Zu 90% wird dabei folgendes isotopenmarkiertes Phenylacetylen gefunden:
C_8H_6, C_8H_5D, C_8D_5H und C_8D_6. Auf die übrigen markierten C_8-Körper entfallen nur 10%. Die Stellung der D- bzw. H-Atome an den Molekülen konnte mit Hilfe von H_2O- bzw. D_2O-Austausch-Reaktionen eindeutig nachgewiesen werden. C_8H_5D und C_8D_5H enthalten das D- bzw. H-Atom an der C-C-Dreifachbindung. Somit ergeben sich folgende vier Strukturen:



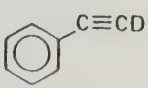
MH 102



103



107



MD 108

Die korrigierten Intensitäten der Massen MH = 102 bis MD = 108 stehen im Verhältnis:

MH 102 : 103 : 107 : MD 108 = 1,22 : 1,15 : 0,86 : 0,77

Aus den Intensitäten der einzelnen Produktmassen lassen sich durch Quotientenbildung folgende Isotopenfaktoren ermitteln:

MH 102/103 = 1,06
MH 102/107 = 1,43
MH 102/108 = 1,57
M 103/107 = 1,35
M 103/108 = 1,48
M 107/108 = 1,1

1,45

1,08

Der höchste Isotopeneffekt zeigt sich im Verhältnis MH 102/MD108 = 1,57. Dieser setzt sich multiplikativ aus dem unimolekularen Isotopeneffekt (UIE) von 1,45 und dem sekundären kinetischen Isotopeneffekt (KIE) von 1,08 zusammen (s. S.33). Der sekundäre Effekt wird durch die Quotienten MH 102/103 bzw. M 107/108 mit einem Mittelwert von 1,08 wiedergegeben. Der unimolekulare Isotopeneffekt zeigt sich in dem Quotienten MH 102/107 und M 103/108.
In Übereinstimmung hiermit ergibt sich nach Austausch der aciden Protonen mit H_2O bzw. D_2O ein Isotopeneffekt von:

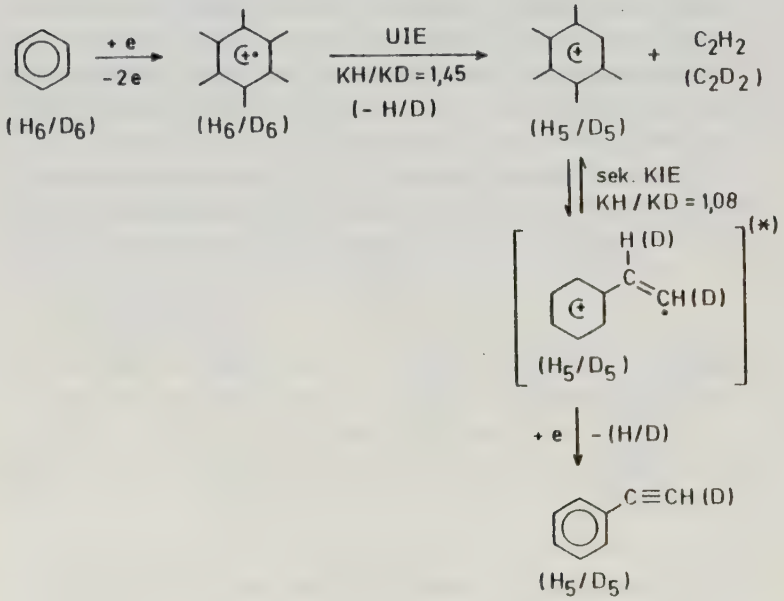
(H_2O) MH 102/103 $\geq$ 1,3 (ca. 75% Austausch)
bzw.
(D_2O) M 103/108 $\geq$ 1,3 (ca. 75% Austausch)

Dieses Ergebnis bestätigt also auf unabhängige Weise den unimolekularen Isotopeneffekt und damit die innere Konsistenz der gefundenen Werte. Die beiden Isotopenfaktoren sind die Folge zweier unabhängiger Reaktionsschritte:

a) Unimolekulare Fragmentierung des $C_6H_6^{+\cdot}/C_6D_6^{+\cdot}$-Radikalions zum Phenylion unter Ausstoß eines Wasserstoff/(Deuterium)-atoms. Dieser Zerfall ergibt eine um den Faktor 1,45 höhere Ausbeute an $C_6H_5^+$-Ionen.

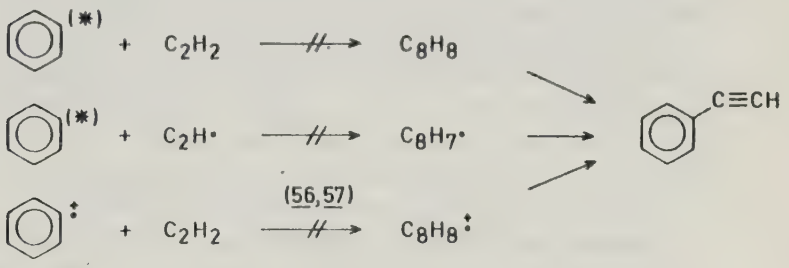
b) Bimolekulare reversible Reaktion des Phenylions mit einem aus der Neutralfragmentierung des Benzols hervorgegangenen Acetylenmolekül zu einem Ionenmolekülkomplex. Dabei tritt ein sekundärer Effekt in der Größe von 1,08 auf. Er gibt die Relation von Bildung und Dissoziation des Protio- bzw. Deuteriokomplexes wieder. Demnach sollte der Protiokomplex resistenter gegenüber dem Zerfall in die Ausgangsmoleküle sein.
Als weitere Möglichkeit bietet sich an, daß die Abspaltung des Wasserstoffs aus der Zwischenstufe $C_8H_7^{+*)}$ wenig geschwindigkeitsbestimmend ist und somit nur ein stark abgeschwächter primärer Isotopeneffekt beobachtet wird.

Das Verhältnis von MH 102/MD 108 zeigt die multiplikative Wirkung dieser beiden Isotopeneffekte.
Für die Bildung des Phenylacetylens wird folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:



Im ersten Schritt wird Benzol zu $C_6H_6^+/C_6D_6^+$ ionisiert, das seinerseits - mit einem unimolekularen Isotopeneffekt - unter Wasserstoffabspaltung zu $C_6H_5^+/C_6D_5^+$ fragmentiert. Die Phenylionen reagieren mit monomolekular gebildetem Acetylen zum C_8-Ionen-Molekülkomplex. Die Komplexbildung ist reversibel. Nach Neutralisation und Wasserstoffeliminierung entsteht Phenylacetylen.
Der Grund für die Formulierung des Reaktionsablaufes über Phenylionen (und nicht über Phenylradikale) wird bei der Diskussion der Biphenylbildung im Benzolquenchplasma

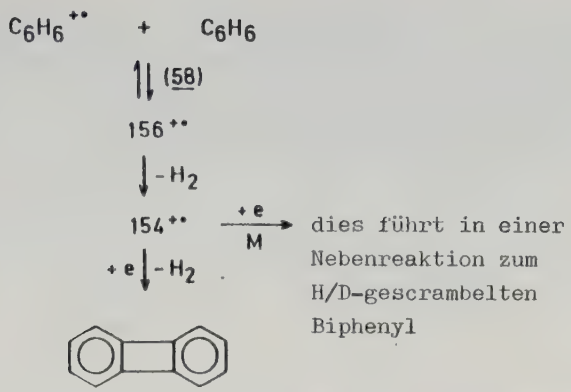
ausführlich erörtert. Vorweggenommen sei, daß aufgrund der großen Differenzen zur Bildung des Biphenyls in der Pyrolyse und in der Photochemie und der guten Übereinstimmung der Isotopenfaktoren bei der Fragmentierung von C_6H_6/C_6D_6 im Massenspektrometer, sowie bei der (ionischen) Biphenylbildung in der Elektrochemie, die Reaktion über Phenylionen am wahrscheinlichsten erscheint. Für die vorgeschlagene Ionenmolekülreaktion spricht ferner, daß in der von Radikalreaktionen beherrschten Pyrolyse kein Phenylacetylen gebildet wird.
Die Tatsache, daß zwei verschiedene Isotopenfaktoren gefunden werden, daß Acetylen überwiegend monomolekular entsteht, und daß keine Ring-Seitenketten H/D-ausgetauschte Phenylacetylene (56) beobachtet werden, schließt folgende alternative Reaktionsmechanismen aus:



Diese intermediären Spezies sollten ebenso Styrol als Produkt ergeben. Der Isotopeneffekt bei der Styrolbildung im Plasma des Benzols ist jedoch wesentlich höher ($k_H/k_D \geq 2{,}28$).

Biphenylen:

Das korrigierte "Molpeakspektrum" des Biphenylens zeigt zwischen MH = 152 und MD = 160 alle möglichen Isotopenzusammensetzungen mit Maxima bei $C_{12}H_8$ (MH 152), $C_{12}H_4D_4$ (M 156) und $C_{12}D_8$ (MD 160). Die geringfügig bevorzugte Bildung des perdeuterierten Biphenylens wird durch den Isotopenfaktor k_H (152)/k_D (160) = 0,96 angezeigt. Dieser Wert beweist außerdem die Richtigkeit der bereits von Schüler (33) geäußerten Vermutung, daß Biphenylen nicht durch Wasserstoffeliminierung aus Biphenyl entstanden sein kann, denn Biphenyl weist einen Isotopeneffekt von 1,62 auf und kann somit nicht der Vorläufer des Biphenylens sein.
Biphenylen der Zusammensetzung $C_{12}H_8$ (MH = 152), $C_{12}H_4D_4$ (M 156) und $C_{12}D_8$ (MD 160) tritt im Verhältnis von 0,30 : 0,39 : 0,31 auf. Es weicht damit erheblich von der in bimolekularen Prozessen zu erwartenden 0,25 : 0,5 : 0,25-Verteilung ab. Auffällig ist die zu geringe Intensität des Kreuzproduktes M = 156 ($C_{12}H_4D_4$), dafür treten die Massen M = 155 und M = 157 verstärkt hervor. Dies zeigt eindeutig, daß Biphenylen nicht durch Rekombination zweier C_6H_4/C_6D_4-Fragmente entstanden sein kann.
Die Ergebnisse deuten vielmehr darauf hin, daß Biphenylen analog zur Hochdruck-Massenspektroskopie aus dem Ion des Benzoldimeren (58) (MH = 156) durch stufenweise Wasserstoffabspaltung gebildet wird. Die Eliminierung von (H_2 + HD),(HD + H_2/D_2), und (D_2 + HD) aus dem dimeren Ion sollte zu der beobachteten verminderten Intensität des $C_{12}H_4D_4$ zugunsten von $C_{12}H_5D_3$ und $C_{12}H_3D_5$ führen. Weiterhin stimmen sowohl die Isotopenfaktoren als auch der Grad des H/D-Scramblings beim Biphenylen und beim Benzoldimeren recht gut überein. Somit läßt sich folgender Bildungsmechanismus formulieren:

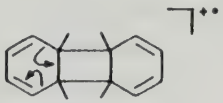


Beim Biphenylen zeigt sich wieder sehr deutlich der Unterschied zwischen Plasma und Pyrolyse.
Das Biphenylen der Pyrolyse wird mit einem Isotopenfaktor k_H/k_D = 2,33 gebildet. Es weist außerdem eine unstrukturierte, glockenförmige Isotopenverteilung auf. Der gefundene Isotopenfaktor macht in der Pyrolyse die Entstehung des Biphenylens aus Biphenyl sehr wahrscheinlich.

Dimere des Benzols (MH = 156)

Im Gegensatz zur normalen Plasmaentladung lassen sich im Produktgemisch einer thermisch-gequenchten Entladungsanordnung neben Biphenyl recht große Mengen (bis 14 PV%) dreier isomerer Produkte der Masse MH = 156 abfangen. Die Produkte können in der Pyrolyse nicht nachgewiesen werden. Zweien der Isomeren kann aufgrund ihrer Massenspektren die Struktur der Phenylcyclohexadiene -2,4 bzw.-2,5 zugeschrieben werden (59). Das dritte, in größeren Mengen auftretende Isomere zeigt ein beim Phenylcyclohexadien nicht zu beobachtendes charakteristisches Fragment der Masse F^+ = 104 ($C_8H_8^+$) in sehr hoher Intensität.

Dieses Dimere des Benzols addiert Brom und ist thermisch wenig stabil. Im Einklang mit der charakteristischen Fragmentierung des Molekülions und seinen chemischen Eigenschaften könnte die Struktur des 1,2-1',2'-Tetrahydrobiphenylens stehen:



M 156 → $C_8H_8^{+\cdot}$ (104) + C_4H_4 (52)

Ebenso wie das Biphenylen entsteht das Dimere mit einem schwachen Isotopeneffekt zugunsten der perdeuterierten Verbindung k_H (156)/k_D(168)≈0,98 . Die Isotopenzusammensetzung der Massen MH 156, M 162 und MD 168 bilden folgendes Verhältnis:

MH 156 : 162 : MD = 0,24 : 0,51 : 0,25

Dies schließt, ebenso wie bei Biphenylen, die Bildung der Verbindung über Phenylradikale bzw. $C_{12}H_{13}$-Ionenradikale aus. Als Alternative dazu bieten sich die Ionen-Molekül-Reaktionen des Benzols an. Dazu soll im folgenden ein kurzer Überblick über die bisher in der Literatur erschienenen Ergebnisse gegeben werden:
Die Ionen-Molekül-Reaktionen des Benzols in der Gasphase (52, 53, 55, 57, 58, 60 - 68) sind mit Hilfe der Hochdruckmassenspektroskopie (HMS), Tandem-, Time -of-Flight-Spektroskopie (TOF), Photoionisations-, Chemical Ionisation-(CI) und Ion-Cyclotron-Resonanz-Spektroskopie verfolgt worden. Die gewonnenen Aussagen stimmen für eine große Zahl der Veröffentlichungen sehr gut überein. Auftretende Differenzen konnten auf Verunreinigungen durch Toluol (52) bzw. zu hohen Ionenquellentemperaturen (63) zurückgeführt werden. Hauptreaktionsprodukt ist bei geeigneter Reaktionsführung das Dimere Ion $C_{12}H_{12}^+$ (bis zu 70% des Ionenstroms (60)). Es entsteht durch reversible Anlagerung von Benzolionen an Benzol.

Die Bildungswärme des Komplexions wurde von Field (63) und Tiernan (58)zu 10-15 kcal/Mol bestimmt.
Je nach der auf das Benzolion übertragenen Energiemenge und dem im Spektrometer herrschenden Druck konnten verschiedene Reaktionsordnungen bei der Bildung des Ionomeren beobachtet werden:

a) Bimolekular aus dem Grundzustand des (acyclischen?) $C_6H_6^+$-Ions (52, 57, 58, 60, 63):

$$C_6H_6^{+\cdot} + C_6H_6 \rightleftharpoons C_{12}H_{12}^{+\cdot(*)}$$

$K \approx 10^{-11}$ cm^3/Mol sec.
$\Delta H \geq 10$ kcal/Mol [1)]
$p \leq 10^{-3}$ Torr

b) Reaktion 3. Ordnung des (cyclischen) $C_6H_6^+$-Ions im Grundzustand (57, 61, 62, 58 u.d.zit. Lit.)

$$C_6H_6^{+\cdot} + C_6H_6 \rightleftharpoons C_{12}H_{12}^{+\cdot(*)}$$
$$C_{12}H_{12}^{+\cdot(*)} + C_6H_6 \longrightarrow C_{12}H_{12}^{+\cdot} + C_6H_6^{(*)}$$

$K \approx 10^{-25}$ cm^6/Mol^2 sec.
$p \geq 5 \times 10^{-2}$ Torr

c) Reaktion 4. Ordnung des angeregten Benzolions (57, 58, 62) (die hohe Ordnung kommt wahrscheinlich durch zusätzliche Energieübertragung auf das Ion infolge der angelegten Potential zustande).

$$C_6H_6^{+\cdot(\mp)} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_6^{(*)} + C_6H_6^{+\cdot(*)}$$

Charge-transfer: $K \approx 10^{-9}$ cm^3/Mol sec. (66)

$$C_6H_6^{+\cdot(*)} + C_6H_6 \rightleftharpoons C_{12}H_{12}^{+\cdot(*)}$$
$$C_{12}H_{12}^{+\cdot(*)} + C_6H_6 \longrightarrow C_{12}H_{12}^{+\cdot} + C_6H_6^{(*)}$$

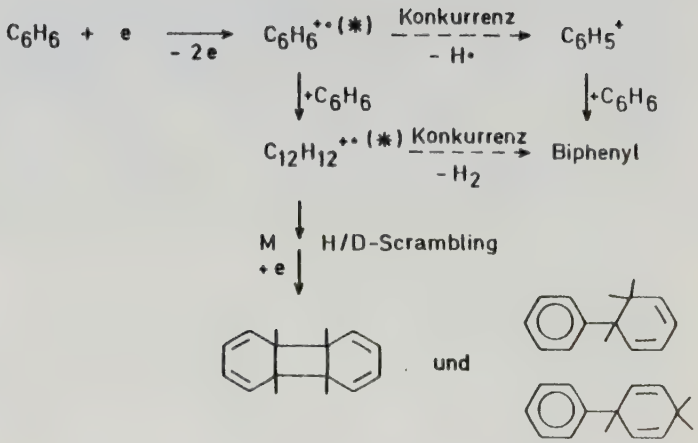
$p \geq 10^{-2}$-1 Torr

---

1) Addendum: Die Dissoziationsenergie des dimeren Ions des Benzols in der Gasphase (ca. 1 Torr) wurde inzwischen von Meot-Ner et al. (J.A.C.S., 100, 5466 (1978)) zu ΔH=17 Kcal/Mol bestimmt.

Die Bildungsrate des dimeren Ions hängt außer von seiner Energie und den angewandten Potentialen im wesentlichen von der Temperatur der Ionisationskammer ab. So konnten Wexler (62), Sieck (68) und Tiernan (58) feststellen, daß eine Temperaturerhöhung in der Ionenquelle von $300^{o}K$ auf $380^{o}K$ den Dimerenpeak im Massenspektrum zum Verschwinden bringt. Nach Anicich (61) beträgt die mittlere Lebensdauer des dimeren Ions etwa 10^{-5} bis 10^{-4} sec.
Tiernan (58) diskutiert für das aus dem cyclischen Benzolion gebildete Dimere - da die Bildungswärme nur ca. 10 - 15 kcal/Mol beträgt, somit also keine neuen C-C-Bindungen geknüpft werden - einen symmetrischen Sandwich-Komplex. Wie Sieck (68) und Tiernan (58) übereinstimmend feststellen (Isotopenlabeling), besitzt dieses dimere Ion eine Art von Strukturgedächtnis, da zurückgebildete $C_6H_6^+$-Ionen kein H/D-Scrambling aufweisen. Einem weiteren dimeren Ion soll die Struktur eines 1-substituierten Benzolions zukommen (58).
Interesse verdient die Beobachtung von Zocchi (52) und anderen Autoren (68), daß bereits Spuren von Toluol den Dimerenpeak verschwinden lassen. Sie führen dies zurück auf die leichtere Ionisierbarkeit des Toluols im Vergleich zum Benzol.
Sieck (68) führte Ionenmolekülreaktionen mit C_6H_6/C_6D_6-Mischungen durch und fand, daß die Dimeren $C_{12}H_{12}^{+\bullet}$, $C_{12}H_6D_6^{+\bullet}$ und $C_{12}D_{12}^{+\bullet}$ im Verhältnis <0,25 : 0,5 :>0,25 gebildet werden, d.h. das perdeuterierte Ion ist gegenüber dem $C_{12}H_{12}^{+\bullet}$-Ion leicht bevorzugt. Er führt den kinetischen Isotopeneffekt auf die etwas größere Stabilität des $C_{12}D_{12}^{+\bullet}$-Ions gegen Zerfall in die Ausgangsmoleküle zurück.
Die aufgezählten Arbeiten zu den Ionenmolekülreaktionen (IMR) des Benzols zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung.

Zum einen kann der von Sieck aufgefundene schwache Isotopeneffekt hier bestätigt werden. Auch finden sich die aus den verschiedenen dimeren Ionen ableitbaren Produkte im Quenchplasma-Gemisch wieder. Demnach könnte das 1,2-1',2'-Tetrahydrobiphenylen aus dem symmetrischen Sandwich-Komplex hervorgegangen sein, während die beiden isomeren Phenylcyclohexadiene durch Elektroneneinfang aus den 1-substituierten Benzolionen entstanden sein könnten.
Weiterhin kann der Einfluß von Verunreinigungen des Benzols durch Toluol beobachtet werden. In solchen Versuchen ergaben sich weit geringere Mengen des Dimeren. Ebenso beeinflussen die Temperatur und die Energiezufuhr ins Plasma die Bildung des Dimeren. In der ungequenchten Entladung (Wandtemperatur $\geq 100^{\circ}C$) tritt es nur in Spuren auf. Erhöhung der Energie und der Aufenthalsdauer der Teilchen im Plasma zeigen denselben Effekt. Aus den Versuchsdaten geht hervor, daß Dimeren- und Biphenylbildung einander beeinflussen und zwar so, daß bei der Erhöhung der Energiezufuhr mehr dimere Ionenkomplexe zerstört werden und in Konkurrenz dazu vermehrt Phenylionen (Biphenylbildung) entstehen.
Anhand der bereits untersuchten IMR des Benzols und der eigenen Versuchsergebnisse läßt sich somit folgender Reaktionsmechanismus vorschlagen:



Neben dieser Hauptreaktion laufen in gewissem Maße H/D-Austauschreaktionen ab.[1] (69)

---

1) Das Quenchplasma von C_6D_6/H_2 zeigt einen hohen Anteil an $C_{12}D_{11}H$.

Biphenyl:

Biphenyl stellt mit 6 - 60 Produktprozent - neben dem Polymeren - das Hauptprodukt der Benzolquenchentladung dar. Das aus C_6H_6/C_6D_6-Mischungen dargestellte Biphenyl zeigt überwiegend folgende Isotopenzusammensetzungen: $C_{12}H_{10}$ (MH 154), $C_{12}H_5D_5$ (M 159) und $C_{12}D_{10}$ (MD 164). Daneben treten in geringerem Umfange $C_{12}H_6D_4$, $C_{12}H_4D_6$, $C_{12}H_9D$ und $C_{12}HD_9$ auf. Angaben zur Korrektur der MS-Spektren finden sich im experimentellen Teil.
MH 154, M 159 und MD 164 stehen im Verhältnis 0,31$_5$: 0,49 : 0,19$_5$. Daraus ergibt sich bei der Bildung des Biphenyls im Plasma ein Gesamtisotopeneffekt von k_H (154)/k_D (164) = 1,62. Wie die Quotienten aus M 158/160 und M 155/165 mit einem Mittelwert von 1,13 zeigen, setzt sich dieser Gesamteffekt multiplikativ aus einem unimolekularen Isotopeneffekt (UIE) und einem sekundären kinetischen Isotopeneffekt (KIE) zusammen:

$$k_H/k_D\ (KIE)_{Ges} = 1{,}62 = 1{,}43\ (UIE) \times 1{,}13\ (sek.\ KIE)$$

Der berechnete primäre (unimolekulare) Isotopeneffekt (UIE) mit einem Wert von 1,43 stimmt sehr gut mit dem bereits bei der Phenylacetylenbildung gefundenen Faktor (1,45) überein. Dieser im Plasma beobachtete Isotopeneffekt weicht aber erheblich von dem bei Zimmertemperatur zu erwartenden Isotopeneffekt: $k_H/k_D \sim 8$ (44) ab.
Zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Biphenylbildung im Plasma wurde das C_6H_6/C_6D_6-Gemisch in weiteren Versuchen mit anderen Energieübertragungsmethoden umgesetzt.
Die Pyrolyse (1348°K) ergibt einen Gesamtisotopeneffekt bei der Biphenylbildung von k_H (154)/k_D (164) = 2,39. Die Molpeaks MH 154 : M 159 : M 164 stehen, abweichend vom Plasma-Biphenyl, im Verhältnis von 0,34 : 0,52 : 0,14. Weiterhin weist das aus der Pyrolyse zurückgewonnene Benzol im Gegensatz zum Plasma in geringem Maße

($\leq 8\%$) C_6H_5D und C_6HD_5 (intermolekulares H/D-Scrambling) auf.

Unter der Annahme, daß in der Thermolyse Biphenyl überwiegend durch Dimerisation zweier Phenylradikale entsteht, errechnet sich für den unimolekularen Zerfall des C_6H_6 bzw. C_6D_6 in die Phenylradikale $C_6H_5\cdot$ bzw. $C_6D_5\cdot$ aus dem gefundenen Isotopenfaktor ein Effekt von :

$k_H/k_D = \sqrt{2,39} = 1,55$.

Zu fast dem gleichen wert gelangt man bei Anwendung der von Melander (44) abgeleiteten Formel zur Berechnung primärer Isotopeneffekte unter Zuhilfenahme des CH- bzw. CD-IR-Valenzschwingungen und der Pyrolysetemperatur:

$$k_H/k_D = 1/\exp.\ \frac{hc}{2kT}\ (\nu_{CD} - \nu_{CH})$$

$\nu_{CH} = 3040\ cm^{-1}$ (70)

$\nu_{CD} = 2260\ cm^{-1}$ (70)

$T = 1350^{\circ}\ K$

$k_H/k_D = 1,52$

Die gute Übereinstimmung bestätigt die Annahme, daß in der Pyrolyse Biphenyl überwiegend durch Dimerisation zweier Phenylradikale entsteht. Die analoge Rechnung für das im Plasma gebildete Biphenyl führt aufgrund des geringeren Isotopeneffektes zu einer Temperatur von $3200^{\circ}K$! d.h. im Plasma herrscht - im Gegensatz zur Pyrolyse - bei der Besetzung der reaktiven Energieniveaus der Moleküle ein extremes Nichtgleichgewicht der Energieverteilung (siehe Einleitung). Die Energieübertragungsmechanismen im Plasma und in der Pyrolyse müssen also grundsätzlich verschieden sein.

Die Bestrahlung des Benzolgemisches mit Photonen bis zu $\lesssim 7$ eV (Biphenylbildung erfolgt erst ab ≥ 5 eV: (23, 24) läßt Biphenyl mit einem Isotopenfaktor von $k_H\ (164)/k_D\ (164) = 3,2$ entstehen. Dieser Faktor ist bei weitem höher

als der im Plasma. Auch hier weist das zurückgewonnene Benzol in geringem Maße intermolekulares H/D-Scrambling auf ($\leq$ 10%).
Einzig die elektrochemische Oxidation, bei der intermediär Ionenmolekülreaktionen angenommen werden müssen (30), zeigt einen dem Plasma sehr nahe kommenden Isotopeneffekt von k_H (154)/k_D (164) = 1,42.
Ein fast gleich großer Effekt ist dem Massenspektrum eines C_6H_6/C_6D_6-Gemisches bei der unimolekularen Fragmentierung der Molekülionen zu den Phenylionen (k_H/k_D = 1,43) zu entnehmen (siehe auch Massot (40) und Beynon (71)).
Die stark abweichenden Resultate der Pyrolyse und der Photolyse legen daher nahe, daß im Plasma die Reaktion nicht durch thermisch (bis 1350° K) und photochemisch (bis 7 eV) erzeugte Phenylradikale ablaufen kann.
Um solche niedrigen Isotopeneffekte zu erzeugen, wie sie im Plasma gefunden werden, müssen dem Molekül weit höhere Energien übertragen bzw. müssen weit höhere Energieniveaus des Moleküls besetzt worden sein, als dies in der Thermolyse und Photochemie möglich ist.
So ergibt eine Rechnung, daß um Phenylradikale thermisch mit einem UIE von $\sqrt{1,45}$ [1] bzw. $1,45^2$ [2] zu erzeugen, im Plasma Neutralgastemperaturen (Gleichgewichtsverteilung der Energie vorausgesetzt) von 3200° bzw. 2300° K herrschen müßten. Die tatsächliche Neutralgastemperatur im Quenchplasma beträgt aber sicherlich unter 0° C. Auch ist die "stufenweise" Aufheizung einzelner Moleküle durch Elektronenstoß wegen der geringen Elektronendichte kalter Plasmen im Vergleich zur Neutralgasdichte sehr unwahrscheinlich.

---

1) Dimerisierung zweier Phenylradikale
2) Addition eines Phenylradikals an Benzol

Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die Stoßzahlen der Neutralmoleküle untereinander um den Faktor 10^2 - 10^3 höher als die der nichtionisierenden Elektronen mit Molekülen sind.

Eine "einstufige" Anregung des Moleküls durch energiereichere Elektronenstöße in die photochemisch wirksamen elektronenangeregten Niveaus des Moleküls ($S_{1,2}$) scheidet wegen des dort beobachteten höheren Isotopenfaktors (3,2) ebenfalls aus.

Die Energieanregung der Moleküle in noch höhere elektronische Niveaus (also S_n mit $n \geq 2$) kommt ebenso nicht in Betracht, da in diesem Fall elektronenangeregte Phenylradikale entstehen sollten, die unter Lichtemission relaxieren müßten.

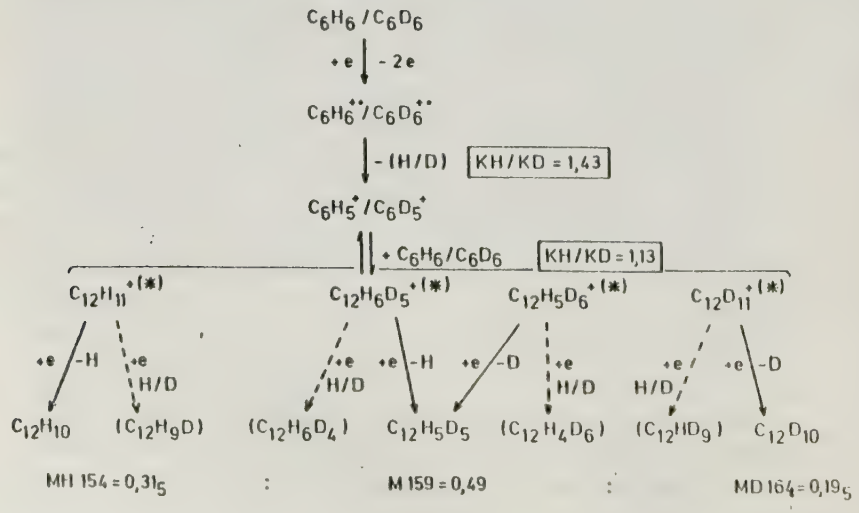
Das in diesem Zusammenhang oft zitierte Schülersche "U"-Spektrum (72) (4750 - 5400 Å) in dem Emissionsspektrum der Benzolentladung (und auch der Biphenylentladung!) kann, und dies zeigen spätere Untersuchungen (54, 73), nicht das Spektrum des Phenylradikals sein. Schüler (50) kam zu dieser Annahme nur, da er in der Benzolentladung Biphenyl als Hauptprodukt zu isolieren vermochte. Seine Vorstellung diente in späteren Arbeiten zum Benzolplasma (s. Einleitung Kap. 3-A) dazu, die Biphenylbildung als Reaktion (Rekombination) von Phenylradikalen zu erklären. Jedoch fanden Porter und Ward (73) bei der Photolyse von Benzol und Halogenbenzolen ein allen Verbindungen gemeinsames Absorptionsspektrum, das sie wohl mit Recht dem Phenylradikal (0-0-Bande bei 5287 Å) zuordneten. Ein diesem Spektrum entsprechend aussehendes Emissionsspektrum wird weder in der Glimmentladung des Benzols, der Halogenbenzole noch des Biphenyls beobachtet. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß Stockburger (12) das von Schüler beobachtete "U"-Spektrum dem angeregten Biphenylradikal zuschreibt.

Eine weitere Entstehungsmöglichkeit für Phenylradikale im Plasma liegt im dissoziativen Zerfall eines mit einem Elektron rekombinierenden Benzolions; doch auch hier sollte mit dem Auftreten "leuchtender" Phenylradikale gerechnet werden. Das wird, wie oben aufgezeigt, im Plasma nicht beobachtet.
Einzig die direkte Anregung hoher Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes käme noch in Betracht. Aus diesen hochangeregten Schwingungsniveaus könnte das Benzolmolekül (ohne Aussendung von Strahlung) unimolekular mit dem beobachteten Isotopeneffekt zerfallen. Dagegen sprechen aber - falls dies ein quantenmechanischer Vorgang ist - die Auswahlregeln für erlaubte Übergänge ($\Delta V = \pm 1$).
Die Ergebnisse legen also die Vermutung nahe, daß im Plasma des Benzols durch Elektronenstoß keine Phenylradikale erzeugt werden, diese also auch nicht Biphenyl und Phenylacetylen bilden. Erhärtet wird diese Annahme durch die bereits bei der Neutralfragmentierung zitierten Arbeiten (46 - 49), die übereinstimmend aufzeigen, daß Benzol unter Elektronenbeschuß nicht zum Phenylradikal (neutral!) zerfällt. Außerdem zeigen die Plasmaversuche, daß das zurückgewonnene Benzol im Gegensatz zur Pyrolyse und Photolyse kein intermolekulares, auf Phenylradikale hinweisendes, H/D-Scrambling aufweist[1].

---

1) Die Ergebnisse von Stille (32) ($C_6H_6 + D_2 \xrightarrow{rf} C_6H_5D$ (85%)) weichen in dieser Beziehung von den vorliegenden ab. Eigene Versuche mit $C_6D_6 + H_2$ zeigen nämlich keine C_6D_5H-Bildung an. Die Diskrepanz dürfte sich auf die von Stille gewählten Reaktionsbedingungen zurückführen lassen (Durchflußrate ~10^{-5} Mol/sec. Leistungen (600 W!). Die Arbeitsbedingungen lassen vermuten, daß er bereits im Gebiet der Plasmapyrolyse gearbeitet hat.

Die gute Übereinstimmung des im Quenchplasma beobachteten Isotopeneffektes (1,43) mit dem der Elektrochemie (1,42) und dem der massenspektroskopischen Fragmentierung des Benzols (1,43) läßt den Schluß zu, daß im Plasma ähnlich wie in der Time-of-Flight-Spektroskopie(TOF) des Benzols (60) das Phenylion und nicht das Phenylradikal das reaktive Teilchen bei der Bildung des Biphenyls (u.a.) ist. Demnach verläuft die Reaktion zum Biphenyl über die Ionisation, Fragmentierung des Benzolions zum Phenylion (k_H/k_D = 1,43) und reversibler Kondensation dieses Ions mit einem weiteren Ausgangsmolekül zu einem Ionenmolekülkomplex (k_H/k_D = 1,13). Die Neutralisation und Wasserstoffeliminierung erfolgt nach Bildung des Komplexes. Das dabei entstehende angeregte $C_{12}H_{11}$-Radikal dürfte das von Schüler aufgefundene "U"-Spektrum aussenden (siehe auch (12)). In einer Nebenreaktion geht $C_{12}H_{10}$ zu etwa 25% weiteres H/D-Scrambling ein[1].



---

1) Ein ähnlicher Anteil an H/D-ausgetauschtem Biphenyl findet sich im Versuch C_6D_6/H_2 (~25% $C_{12}HD_9$, ~75% $C_{12}D_{10}$).

Dieser Mechanismus ist mit den dargestellten Ergebnissen und den Untersuchungen anderer Autoren vereinbar.
Der vorgeschlagene Mechanismus kann jedoch nicht die von Reuben (55) und Field (65) vorgeschlagene Phenylradikalbildung über Ladungsaustausch bzw. Ionenmolekülkomplexzerfall ausschließen:

$$C_6H_6^{+(*)} + C_6H_6 \longrightarrow \underset{\text{Biphenyl}}{C_6H_5\cdot} + C_6H_6^{+\cdot}$$

$$C_6H_5^{+(*)} + C_6H_6 \rightleftharpoons C_{12}H_{11}^{+} \longrightarrow \underset{\text{Biphenyl}}{C_6H_5\cdot} + C_6H_6^{+\cdot}$$

Ebenfalls nicht ausgeschlossen sind die Wasserstoffeliminierung aus dem dimeren Ion zu $C_{12}H_{10}^{+}$ bzw. $C_{12}H_9^{+}$.
Es sei angemerkt, daß weitere Hinweise darauf, ob die Reaktionen im Plasma über Phenylionen oder über Phenylradikale ablaufen, mit chemischen Methoden (Abfangraktionen) wohl nicht zu erhalten sein werden, da bei der Zumischung einer weiteren Substanz die gesamte Entladungscharakteristik (Elektronendichte, mittlere Elektronenenergie etc.) und damit die Dichte und der Energieinhalt der reaktiven Spezies im Plasma verändert wird. (siehe z.B. (68))
Intermediäres Auftreten von Radikalen bei der Bildung der Benzol-Plasmaprodukte darf also nicht ausgeschlossen werden, ja sie ist sogar wahrscheinlich. Allerdings dürfte die Konzentration an radikalischen Fragmenten im Benzolplasma wegen der geringen Neigung des Benzolmoleküls zum Zerfall in Radikalfragmente sehr gering sein.
Obendrein können die dabei gebildeten Radikale sehr leicht wieder ionisiert werden, da ihr Ionisierungspotential wesentlich unter dem des Benzolions liegt. Das heißt sie reagieren dann als Ionen weiter (s. Kap. 2 Einleitung).
Die Ergebnisse sprechen für Ionen-Molekül-Reaktionen

als bevorzugte Reaktionskanäle im Plasma des Benzols.

Zusammenfassung der Benzolergebnisse:

Das Reaktionsgeschehen im Benzolplasma läßt sich anhand dieser Ergebnisse wie folgt charakterisieren:

1. Niedermolekulare ($M \leq 78$) Verbindungen werden durch Elektronenstoß aus hochangeregten Energiezuständen des Benzols gebildet. Der Zerfall des Benzolmoleküls verläuft monomolekular.
2. Einige Syntheseprodukte scheinen durch Radikalreaktionen der in geringem Umfang aus Benzol gebildeten Radikalfragmente mit Ausgangsmolekülen entstanden zu sein. Diesem Reaktionskanal kommt im Plasma keine größere Bedeutung zu.
3. Phenylacetylen, Biphenyl bzw. Biphenylen und die Dimeren des Benzols lassen sich auf Ionen-Molekül-Reaktionen der Ausgangsmoleküle mit Phenylionen bzw. Benzolionen zurückführen.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die Reaktionsabläufe in kalten Entladungen organischer Dämpfe nicht photochemischer oder pyrolytischer Natur sind. Das Reaktionsgeschehen im Plasma unterliegt ganz eigenen Gesetzmäßigkeiten dadurch, daß das Elektron das energieübertragende bzw. bei der Rekombination ein geladenes reaktives Teilchen ist.
Es ist anscheinend ein allgemein gültiges Verhalten, daß Moleküle im Plasma unter Elektronenstoß monomolekular fragmentieren und die Syntheseprodukte über Ionenmolekülkomplexe gebildet werden. Dies zeigen in der Folge auch die Ergebnisse der COT-, Styrol- und Phenylacetylen-Entladungen.

B Cyclooctatetraen

Einleitung und experimentelle Ergebnisse:

Sowohl die Pyrolyse (74, 75), die Gasphasenphotolyse (76) als auch die Plasmolyse (75) des Cyclooctatetraens sind bereits durchgeführt worden. Die Plasmaquenchentladung sollte zeigen, ob mit dieser speziellen Entladungsanordnung die Möglichkeit besteht, COT selektiver umzusetzen und ob dabei neue (thermisch wenig stabile) Produkte abgefangen werden können.
Dazu wurden insgesamt vier Versuche mit jeweils höherer Leistung durchgeführt. Im Leistungsbereich von < 90 W trat kein Polymer auf; erst ab ca. 90 - 100 W wurde etwas Polymer gebildet. Sein C/H-Verhältnis wurde analytisch zu 1:0,9 bestimmt. Dieser Wert, ebenso wie die Ähnlichkeit seines IR-Spektrums mit dem Polymeren der Benzol- und Styrolentladung lassen vermuten, daß das in allen drei Umsetzungen gebildete Polymere ähnliche, wenn nicht gleiche Struktur besitzt (siehe Benzol Kap. 3-A).
Die folgende Tabelle gibt den jeweils erreichten Umsatz sowie die Produktprozentverteilung (PV %) (Gemischprozentverteilung (GV %)) der wichtigsten gefundenen Verbindungen wieder:

Ergebnisse des Quenchplasmas von Cyclooctatetraen:

Leistung (W)	Umsatz (%)	Benzol PV%(GV%)	104 Isomer PV% (GV%)	Phenylacetylen PV% (GV%)	104 Isomer PV% (GV%)	Rest (GV%)
20	~ 7	67 (4,4)	21 (1,4)	5 (0,2)	9 (0,6)	~ 0,4
70	~ 7	78 (4,6)	17 (1)	2 (0,1)	3 (0,2)	≤ 1
90	~ 22	85 (18)	9 (2)	2 (0,4)	4 (0,8)	~ 1
100	≥ 65	82(45,4)	12 (6,4)	3 (1,8)	3 (1,5)	~ 10

Die restlichen Prozente des 100 W-Versuches teilen sich folgende Verbindungen (Produktprozentverteilung): Propin (0,1), Diacetylen (0,3), Buten-in (0,5), Cyclopentadien (1), C_6H_4 (0,3), 2 Isomere des Benzols (0,8), Cyclohexadiene (0,5), Toluol (1,1), Äthylbenzol (0,8), C_9H_8 (0,9)(2x), C_9H_{10} (0,6), 2x $C_{10}H_8$ (1), 2x $C_{10}H_{10}$, $C_{11}H_{10}$, Biphenyl (0,3), 2x $C_{14}H_{12}$ (1) und 3x $C_{14}H_{14}$ (1,4), C_8H_8 (0,8).
Vom 100 W-Produkt-Gemisch wurde ein ^{1}H-NMR (60 MHz) angefertigt. Die Resonanzsignale bei τ = 2,72 (Multiplett) und τ = 4,32 (Singulett) stimmen mit denen des Benzols und Cyclooctatetraens überein. Neben einer Vielzahl weit schwächerer Signale ergab die Integration:

COT-Protonen	≤ 38 %
arom. Protonen	≤ 52 %
andere Protonen	≥ 10 %

Dieses Resultat bestätigt die gaschromatographisch erhaltenen Werte.
Vom Cyclooctatetraen sind Massenspektren bei 10 und 70 eV Ionisierungsenergie angefertigt worden, sie zeigen überwiegend die Fragmente F^+ = 78 ($C_8H_8^{+\cdot} \longrightarrow C_6H_6^{+\cdot} + C_2H_2$) und F^+ = 103$^+$ (M-1). Das 10 eV-Spektrum weist wegen der geringeren Überschußenergie des Mutterions eine um Faktor 6 geringere Intensität der Fragmente auf.

Diskussion der Ergebnisse:

Die Quenchplasmaentladung des Cyclooctatetraens ist wesentlich selektiver als eine normale Entladung. Im Produktgemisch des Quenchplasmas finden sich zwischen 67 - 85 Produktprozent (PV%) Benzol. Im Vergleich dazu ergaben Untersuchungen von Rosskamp (75) bei etwa ähnlichem Umsatz nur 35 PV%[1].

1) Bei 100%igem Umsatz erzielte er maximal 68 PV% Benzol.

Außerdem wird im gequenchten Plasma weniger Styrol gebildet (max. 21 PV%, Rosskamp: 40 PV%). Dabei muß allerdings angezweifelt werden, ob eines der beiden Isomeren (MG: 104) Styrol ist.
Ihre Massenspektren zeigen Abweichungen vom Massenspektrum des Styrols und lassen daher vermuten, daß sie mit Styrol nicht identisch sind.
Rosskamp erhielt in seinen Untersuchungen das Dimere des COT's, dieses konnte hier nicht beobachtet werden. Dafür traten eine Reihe neuer Verbindungen auf, Verbindung, die von ihm nicht erhalten wurden.
Hauptprozess im Quenchplasma ist, in Analogie zu den entsprechenden Umsetzungen des Benzols und Styrols, die Fragmentierung des Cyclooctatetraens. Dabei entsteht überwiegend Benzol, das seinerseits, falls es noch genügend Überschußenergie besitzt, weiter fragmentiert.
Die Produktspektren in Bezug auf die Fragmentierungsprodukte von COT, Benzol u.Styrol weisen sehr große Ähnlichkeit auf. In allen drei Umsetzungen zeigen sich die Isomeren des Benzols, das C_6H_4, Cyclopentadien, Diacetylen u.a. (s. Kap. 3-A, C).
Die Fragmentierung des COT's sollte wohl eher aus seinem Valenztautomeren, dem Bicyclo- 4,2,0-octatrien-2,4,7 (77) verlaufen, da bei diesem Molekül Benzol quasi präformiert vorliegt, als aus dem Ausgangsmolekül. Damit stimmt die Beobachtung überein, daß trotz der sehr hohen Ausbeute (45%) an Benzol im 100 W-Versuch nur Spuren an Biphenyl erhalten werden können. Dies deutet mehr auf eine direkte Abspaltung von $C_6H_6^{(*)}$ hin als auf einen Zerfall des Moleküls unter Bildung von Phenyl- und C_2H_3-Radikalen.
Der weitere Reaktionsablauf könnte wie folgt formuliert werden:
Die Fragmente als auch die Ausgangsmoleküle nehmen an der Synthese der Aufbauprodukte teil. Produkte dieser Reaktionen sind z.B. die beiden Isomeren $C_{14}H_{14}$ (M = 182), die,und das zeigen ihre Massenspektren deutlich, nicht identisch sind

mit dem beim Styrolquenchplasma gebildeten Diphenyläthanen (M = 182). Der in den Massenspektren der $C_{14}H_{14}$-Isomeren ablaufenden Retro-Diels-Alder-Zerfall legt nahe, daß sie auf eben diesem Wege, d.h. durch Addition von angeregtem $C_6H_6^{(*)}$ an C_8H_8 gebildet werden. Ebenso ist das Produkt $C_{14}H_{12}$ (M = 180), das durch Wasserstoffabspaltung aus $C_{14}H_{14}$ bzw. durch Reaktion von COT mit C_6H_4 entstanden sein kann, ebenfalls nicht identisch mit dem beim Styrol gefundenen Stilben (M = 180). Der gleiche Unterschied gilt für das Produkt $C_{10}H_8$, das nicht identisch mit dem bei der Styrolumsetzung gebildeten Naphthalin ist. Es könnte durch Dimerisation zweier COT-Moleküle unter Abspaltung des ebenfalls zu findenden Cyclohexadiens entstanden sein.

Der Phenylacetylen/Äthylbenzolanteil im COT-Plasma ist wesentlich geringer als bei den Umsetzungen des Styrols. Die Bildung dieser Produkte sollte sich z.T. auf Disproportionierungsreaktionen jeweils zweier COT-Moleküle zurückführen lassen.

In einer weiteren Reaktion laufen verstärkt Isomerisierungsreaktionen des Ausgangsmaterials zu zwei isomeren Verbindungen des COT's ab.

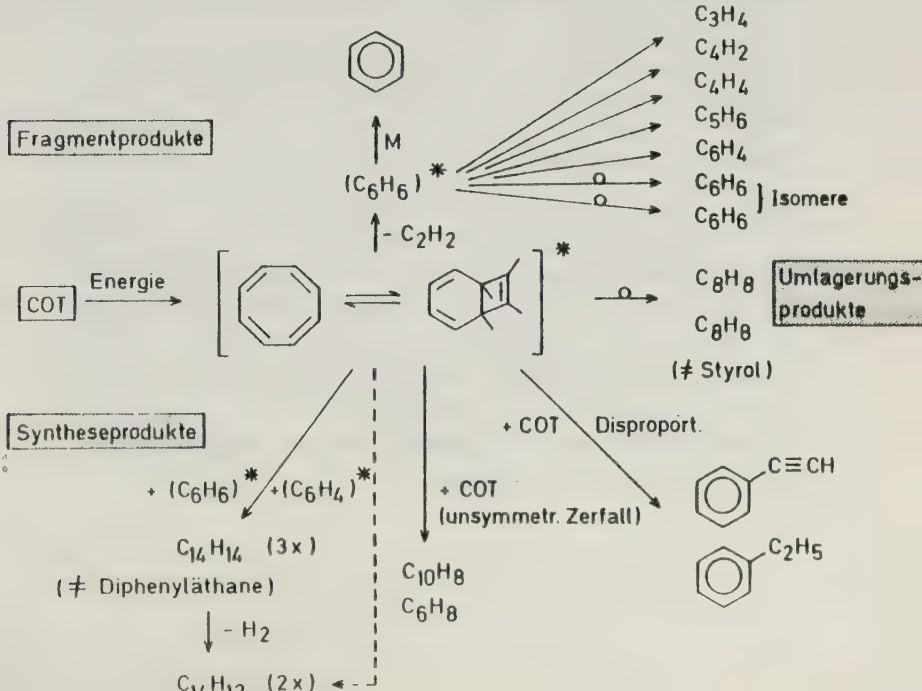
Es ist nicht festzustellen, ob die Reaktionen im Plasma des Cyclooctatetraens über Radikale, metastabile Zustände des COT's oder über Ionen ablaufen.

Sicher ist jedoch, daß die Bildung der Syntheseprodukte im COT-Quenchplasma nicht analog zu der Bildung der Produkte im Styrolplasma verläuft. D.h. die reaktiven Spezies bei den Umsetzungen beider Verbindungen müssen verschieden sein. Dies zeigen die unterschiedlichen Strukturen ansonsten isomerer Syntheseprodukte (M = 104, 128, 180, 182). Auch fehlen im COT-Plasma einige der beim Styrol beobachteten Verbindungen vollkommen: M = 120, 132, 144, 170, 210, 362. Andererseits weist das COT-Produktgemisch Substanzen auf, die im Styrolplasma nicht auftreten: M = 116, 118, 154 (Biphenyl).

Damit scheidet die Möglichkeit aus, daß COT im Plasma zu Styrol isomerisiert und dieses dann seinerseits durch Folgereaktionen, die im Produktgemisch des COT's gefundenen Syntheseprodukte aufbaut.
Die Fragmentierung des Cyclooctatetraens und des Styrols scheint jedoch ähnlich zu verlaufen, da sich bei beiden Plasmareaktionen die Fragmentprodukte gleichen. Dies kann so gedeutet werden, daß bei beiden Molekülen im Primärschritt durch Abspaltung von C_2H_2 angeregte $C_6H_6^{(*)}$-Moleküle gebildet werden. Die anschließende Fragmentierung der C_6H_6-Teilchen führt zu der beim COT und Styrol beobachtbaren Gleichheit des Zerfallsspektrums.
Aufgrund der geringeren Stabilität des COT's wird im Plasma die Fragmentierung gegenüber den Synthesereaktionen bevorzugt.

In dem folgenden Reaktionsschema sind die möglichen Reaktionsschritte graphisch dargestellt:

Plasmareaktion des Cyclooctatetraens:



Die vorgeschlagene Reaktionsfolge beim Aufbau der Syntheseprodukte im COT-Plasma entspricht weitgehend einer Reaktion von Fragmentbruchstücken mit Molekülen des Ausgangsmaterials. Möglich ist ebenso eine Interpretation der Ergebnisse als Folge von Fragmentierungsreaktionen dimerer Ionenmolekülkomplexe, wie dies z.B. beim Phenylacetylen beobachtet wird. (s. Kap. 3-D).
Dunbar (78) und Wilkins (79) stellen übereinstimmend fest, daß die Strukturen der Ionen des COT's und des Styrols verschieden sein müssen. Weiterhin beobachtete Wilkins bei der Ionencyclotronresonanzmessung der Ionenmolekülreaktionen des COT's und des Styrols eine unterschiedliche Produktzusammensetzung bei beiden Molekülen. Da sich seine Daten zum Teil mit den vorliegenden Ergebnissen korrelieren lassen, ergibt sich eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß solche Ionenmolekülreaktionen das Reaktionsgeschehen im COT-Plasma beeinflussen. Eine endgültige Klärung dieser Frage ist jedoch mit den vorliegenden experimentellen Ergebnissen nicht möglich.

C Styrol

Einleitung und experimentelle Ergebnisse

Die Eigenschaften und chemischen Reaktionen des Styrols sind wegen seines großen industriellen Wertes seit langem gut untersucht worden. Sowohl die Pyrolyse (80) als auch die Photolyse (81) und die radiochemischen Umsetzungen (82) des Styrols liefern überwiegend Polystyrol. Daneben treten in sehr geringen Mengen Benzol, Toluol, Naphthalin und höherkondensierte Aromaten auf.
Das Plasmaverhalten des Styrols ist von Rosskamp (75) und Sulz (83) untersucht worden.

Rosskamp setzte Styrol in einer mit Rachigringen und Dehydrierungskatalysatorstäbchen gefüllten Plasmaapparatur um. Dabei enstand als Hauptprodukt (max 62%) Phenylacetylen. Auch in der nichtkatalysierten Anordnung war der Anteil des Phenylacetylens hoch (max. 41%). Allerdings traten daneben größere Mengen an Benzol und Toluol auf. Sulz führte sowohl die cw- als auch die gepulsten Plasmaumsetzungen des Styrols durch. Im Gegensatz zu Rosskamp beobachtete er außer Phenylacetylen (43%) noch eine Reihe weiterer Produkte mit höheren Massen: (2x) M = 120 (8%), (2x) M = 132 (4,3%) und (2x) M = 210 (11,6%). Das Pulsen des Plasmas erbrachte kaum eine Änderung in der Produktausbeute und der Produktzusammensetzung.
Das Massenspektrum des Styrols bei 10 eV Ionisierungsenergie zeigt überwiegend die Abspaltung von Acetylen und daneben die weitere Fragmentierung des $C_6H_6^{+\bullet}$-Ions.
In der vorliegenden Arbeit wurde in 7 Versuchen Styrol bei Leistungen zwischen 10 - >130 W umgesetzt (s. experimenteller Teil, Kap. 6.5 C). Bis zu Leistungen von ca. 120 W trat kein oder nur verschwindend wenig Polymer auf. Dieses, im Gegensatz zur guten radikalischen Polymerisierbarkeit des Styrols stehende Verhalten, wurde bereits von Rosskamp beschrieben. Erst bei höheren Leistungen konnten geringe Mengen des Polymeren (≥ 10%) erhalten werden. Sein C/H/O-Verhältnis beträgt: C:H:O = 1:0,91:0,03. Die Werte liegen in der Größenordnung derer des Benzols- und COT-Polymeren (s. Kap. 3 A,B). Sein IR hat ebenfalls Ähnlichkeit mit dem des COT- und Benzolpolymeren.
Bei Leistungszunahme stieg der Umsatz von 0,3% (10 W) bis auf ca. 40% (>130 W) an.
Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Quenchplasma - Styrol

Produktprozentverteilung (PV%)

Leistung (W)	Umsatz (%)	Benzol	Phenylacet.[1] Äthylbenzol	M=120	Diphenyl-äthen	Diphenyl-äthane (3x)	Diphenyl-butane (4x)	Tetraphenyl[2] butane (2x)	Polymer (%)
10	~ 0,3	13	66	9	---	2	11	---	kein
20	~ 0,6	17	77	6	---	---	---	---	kein
50	~ 1	10	59	3	3	6	20	---	≤ 2%
80	~ 3	19	31(?)	---	4	15	31(?)	---	kein
≤ 120	~ 6	12	46	---	0,2	6	25	10	wenig
120	~ 10	16	32	0,1	8	5	26	13	~ 7
>130	≥ 40	11	22	4	11	8	30	15	≥ 10

1) Phenylacetylen und Äthylbenzol wurden zusammengenommen, da sie auf der verwendeten Säule (XE-60) nicht exakt zu trennen waren. Kontrollmessungen auf einer Apiezon-L-Säule ergaben für beide Produkte ein Verhältnis von ca. 1:1 bei ≤ 120 W und bei >130 W Leistung.

2) Von den beiden isomeren Tetraphenylbutanen konnten nur die dem halben Molekül entsprechenden Fragmentpeak (F^+ = 181) erhalten werden.

Neben diesen Hauptprodukten treten noch eine Reihe weiterer Verbindungen in sehr geringen Konzentrationen auf. Dies sind: Acetylen, Propin, Diacetylen, Buten-in, C_6H_4, zwei Isomere des Benzols, Toluol, C_8H_8, C_8H_{10}, 2x $C_{10}H_8$, $C_{10}H_{10}$, $C_{10}H_{12}$, $C_{11}H_{12}$ und $C_{13}H_{14}$.

Diskussion der Ergebnisse:

Der Vergleich der Plasmaquenchergebnisse mit den Untersuchungen in normalen Entladungsanordnungen (75, 83) zeigt wieder, daß das thermische Quenchen die Produktpalette und Produktzusammensetzung stark verändert. Zahl und Ausbeute der höherkondensierten Verbindungen treten im Quenchplasma in wesentlich stärkerem Maße auf als im Normalplasma. Weiterhin wird im Quenchplasma die meist unerwünschte Fragmentierung stark zurückgedrängt.
Aus der Tabelle ergibt sich folgendes Bild: Mit steigender Leistung nimmt der Phenylacetylen/Äthylbenzolanteil ab, dafür treten die höherkondensierten Produkte in den Vordergrund. Der Benzolanteil bleibt praktisch über den gesamten Energiebereich konstant. Im Quenchplasma zeigt das Styrol nur wenig Neigung zur Polymerisation. Dies kann bedeuten, daß die Konzentration an freien Styrolradikalen nicht sehr hoch ist.
Die Ergebnisse können durch folgende Reaktionsabläufe erklärt werden:

a) Die Fragmentprodukte werden durch unimolekularen Zerfall von elektronenstoßangeregtem Styrol gebildet. Dieser Vorgang wäre der neutralen Fragmentierung des Benzols, Phenylacetylens und Cyclooctatetraens analog. Dabei entsteht angeregtes $C_6H_6^{(*)}$, das partiell weiter fragmentiert (Acetylen, Diacetylen u.a.). Die Fragmentierung scheint nicht in direkter Konkurrenz zur Synthese-Reaktion abzulaufen, da der Benzolanteil im Styrol-Produkt-Gemisch über den gesamten Leistungsbereich praktisch konstant bleibt, während die Menge der Syntheseprodukte bei Leistungserhöhung zunimmt.

b) Disproportionierungsreaktion zweier Styrol-Moleküle zu Phenylacetylen und Äthylbenzol. Diese Reaktion kann sowohl ionisch und/oder radikalisch ablaufen. Bei Erhöhung der Energiezufuhr im Plasma nimmt der Phenylacetylen- und Äthylbenzolanteil ab, dafür entstehen vermehrt Syntheseprodukte. Zwischen diesen beiden Prozessen besteht somit ein Zusammenhang, d.h. die Zunahme der Syntheseprodukte geht zu Lasten der Disproportionierungsprodukte. Daher kann beiden Reaktionswegen ein gemeinsamer Vorläufer zugeschrieben werden.

c) Die Synthesereaktionen (ionisch und/oder radikalisch) ergeben Diphenyläthen, Diphenyläthane, Diphenylbutane und Tetraphenylbutane. Wie bereits dargelegt wurde, ändert sich bei Leistungserhöhung der Benzolanteil praktisch nicht, während der Phenylacetylen/Äthylbenzolanteil zu Gunsten dieser Syntheseprodukte abnimmt. Das heißt, diese Verbindungen werden nicht durch Reaktion von angeregtem Benzol (Biradikal) mit Ausgangsmolekülen gebildet, sondern in einer zur Disproportionierungsreaktion konkurrierenden Synthesereaktion. Das Reaktionsverhalten wird verständlich, wenn dabei die intermediäre Bildung eines aus zwei C_8H_8-Molekülen bestehenden Komplexes angenommen wird, der bei niedriger innerer Energie bevorzugt disproportioniert, bei höherer Energie vermehrt C_2H_2, C_2H_4 u.a. abspaltet.

Die Bildung der Syntheseprodukte durch Reaktion von bereits gebildeten Äthylbenzol (oder seinem Vorläufer dem C_6H_5-CH-CH_3 Radikal), wie sie in der Untersuchung von Suhr (84) beschrieben wird, kann hier nicht vorliegen. Und zwar aus zwei Gründen:

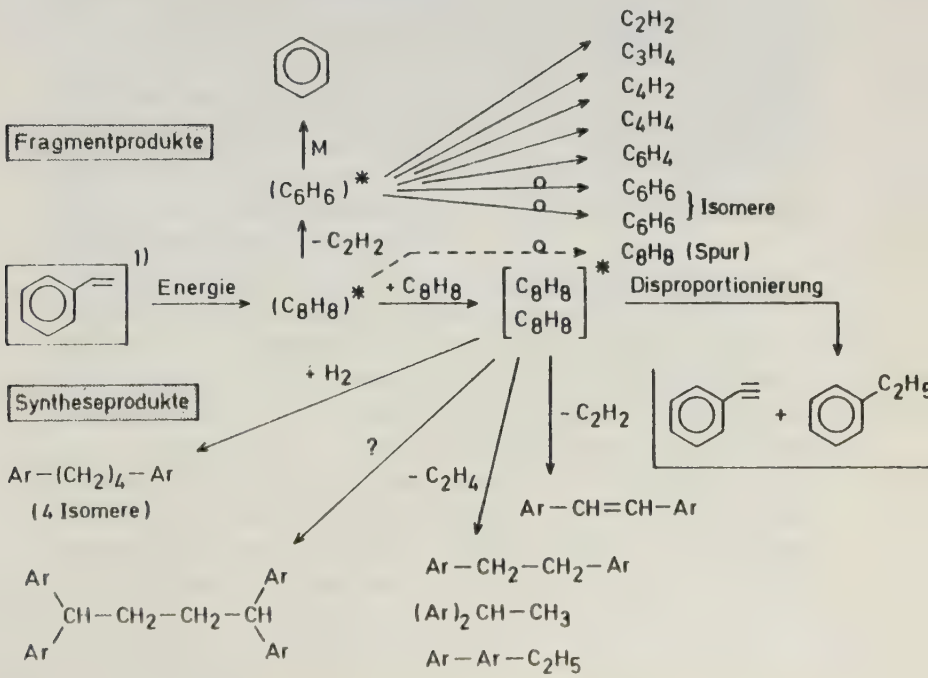
1. Das Abbauprodukt des Äthylbenzols, das Toluol, wird immer nur in sehr geringen Mengen gefunden. Bei Leistungserhöhung im Styrolplasma sollte aber vermehrt Toluol auf Kosten der Syntheseprodukte gebildet werden, da die innere Energie der intermediären Spezies erhöht wird, sie also mehr zu vermehrter Fragmentierung neigen sollten. Im Styrolquenchplasma wird jedoch

bei Erhöhung der Leistung eine höhere Ausbeute an Syntheseprodukten festgestellt.

2. Selbst bei Leistungen von ≤120 W und >130 W, bei denen die Dimerenausbeute besonders hoch ist, liegen die Mengen an Äthylbenzol und Phenylacetylen - wie bei einer Disproportionierung zu erwarten - im Verhältnis von ca. 1:1 vor.

Gegen einen möglichen radikalischen Prozeß spricht ferner, daß die in der Reaktion von Styrol mit atomarem Wasserstoff (85) gebildeten Radikale (vornehmlich $C_8H_9\cdot$) keine zum Plasma des Styrols analoge Synthesereaktionen eingehen. Sie führen zu hydrierten Styrolabkömmlingen (z.B. 40% Äthylbenzol) und nicht zu Diphenylbutanen. Das folgende Schema veranschaulicht noch einmal die möglichen Reaktionskanäle:

Plasmareaktionen des Styrols



Wie bereits bei der Diskussion der Ergebnisse des COT-Plasmas dargelegt wurde, können die reaktiven Spezies beim Aufbau der Synthesprodukte im Styrol- und im COT-Plasma nicht identisch sein. (s. Kap. 3-B) Die Zusammensetzung der Syntheseprodukte beider Reaktionen ist überwiegend dieselbe, doch müssen die Produkte aufgrund ihrer unterschiedlichen Retention in der GC-Analyse und ihren abweichenden massenspektroskopischen Verhalten eine unterschiedliche Struktur besitzen. Ferner wird im Styrolplasma ein Dimeres (2M+2) gebildet. Dieses Produkt tritt in der COT-Umsetzung nicht auf.
Eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Beteiligung von Ionomeren am Reaktionsgeschehen im Plasma des Styrols zeigt die teilweise Übereinstimmung der Plasmaresultate mit den Ioncyclotron-Daten von Wilkins (79). Wilkins erhält bei der ICR-Reaktion von Styrol ebenfalls ein Dimeres, während die entsprechende Reaktion mit COT kein Dimeres ergibt. Auch konnte er nachweisen, daß sowohl die Ionen des Styrols und des COT's als auch ihre Produktionen (trotz gleicher Zusammensetzung) verschiedene Strukturen besitzen müssen. Die von ihm beobachteten Produktionen in den ICR-Spektren des Styrols und des COT's stimmen weitgehend mit den Molekulargewichten der Styrol- und COT-Syntheseprodukte überein.

D Phenylacetylen und Phenylacetylen-d_1

Einleitung

Bei der bisher einzigen Untersuchung zum Reaktionsverhalten des Phenylacetylens im Plasma (Rosskamp (75)) sind nur einige Produkte analysiert worden: Naphthalin (20%), Benzol (13%), C_8H_8 (12%), Inden (9%) und Toluol (8%). Durch "Coplasmolyse" (75)von Phenylacetylen mit Acetylen konnte der Naphthalinanteil um ca. 80% erhöht werden, woraus geschlossen wurde, daß Naphthalin durch Reaktion von Phenylacetylen mit Acetylen (intermediär über Phenylcyclobutadien) gebildet wird.
Das thermische Quenchen des Plasmas sollte zeigen, ob neue, bisher nicht beobachtete Produkte erzeugt werden und ob in Analogie zum Massenspektrum des Phenylacetylens-d_1 ebenfalls intramolekulares H/D-Scrambling (56) zu beobachten ist. Dazu sind 4 Versuche mit Phenylacetylen (70/100 W) und zwei mit Phenylacetylen-d_1 (75/ > 100 W) vorgenommen worden. Durch Einsatz des Phenylacetylens-d_1 sollte sich inter- und intramolekulares H/D-Scrambling nachweisen lassen. Weiterhin wurde, um Unterschiede zwischen Quenchplasma und normaler Entladung festzustellen, mit Phenylacetylen-d_1 bei 80 W und leicht abgeänderter Apparatur (s. Kap. 6.5 A-3) ein weiterer Versuch unter normalen Entladungsbedingungen durchgeführt.
Ebenso wie beim Benzolplasma liegt beim Phenylacetylen der Schwerpunkt der Untersuchung in einer möglichst vollständigen Erfassung und Analyse der Plasmaprodukte. Daher sind im folgenden nur unkorrigierte Produktprozente angegeben. Nur bei einigen der entstandenen Verbindungen war es möglich, die Struktur mit Hilfe ihrer Massenspektren, H/D-Austauschreaktionen und Zuspritzen authentischer Proben aufzuklären. Bei den übrigen Verbindungen ist das dem Molekulargewicht zugehörige C/H-Verhältnis angegeben. Weiterhin kann bei einigen Produkten nur der unkorrigierte

Deuteriumgehalt angeführt werden, da wegen des Fehlens geeigneter Korrekturfaktoren bzw. kompliziertern Fragmentierungsverhalten der Verbindungen die Berechnung korrigierter Molekülionenintensitäten nicht möglich war.

Experimentelle Ergebnisse:

Bei allen Plasmaumsetzungen des Phenylacetylens betrug der Umsatz - bezogen auf gaschromatographisch flüchtige Verbindungen - ca. 10%. Der Anteil des Polymeren stieg jedoch bei Leistungserhöhung von 15% (20% im ungequenchten Versuch) bei 70 W auf ca. 50% bei > 100 W.
Da sich bei den Quenchplasmaprodukten keine signifikanten Differenzen in den Produktprozentverteilungen der vier Versuche ergaben, faßt die folgende Tabelle exemplarisch die Resultate des > 100 W-Versuches mit Phenylacetylen-d_1 zusammen. Die linke Spalte gibt das massenspektroskopisch ermittelte Molekulargewicht an, die nächste die Summenformel - bzw. falls eine Identifizierung möglich war - die Struktur der Verbindung. Die darauffolgende Spalte zeigt die unkorrigierten oder sofern geeignete Korrekturfaktoren zur Verfügung standen, die korrigierte Deuteriumverteilung der Verbindungen (Mittelwert aus beiden Versuchen), die Spalte daneben die statistisch zu erwartende Isotopenverteilung (nur bei Tab. a). In der letzten Spalte befindet sich die Produktprozentverteilung des > 100 W-Versuches. Dahinter steht in Klammern das Ergebnis des 80 W-Experiments der ungequenchten Phenylacetylenentladung.
Die Tabelle ist außerdem nochmals unterteilt in Produkte, die überwiegend nur D = 0 und D = 1 aufweisen (a) und Produkten mit D = 0, D = 1 und D = 2 (b).

Tabelle a: Quenchplasma Phenylacetylen-d_1; Produkte mit M < 102

Masse (MI)	Struktur/ Summenformel	Deuterium-gehalt			ber.[2] D-Gehalt		Produkt %-Verteilung
		D_o	D_1 (%)	D_2	D_o (%)	D_1	
50	Diacetylen[1]	65	35	0	66	33	1,1 (3)
52	Vinyace-tylen[1]	51	49	0	33	66	0,1 (8)
64	C_5H_4	6	94	0	33	66	0,1 (Sp)
64	C_5H_4	28	72	0	33	66	0,3 (Sp)
74	C_6H_2	36	64	0	66	33	1 --
76	C_6H_4	≤55	≥43	≤2	33	66	8,7 --
76	C_6H_4	≤58	≥42	0	33	66	1,6 --
76	C_6H_4	30	68	≤2	33	66	0,2 --
78	Benzol[1]	80	19	≤2	100	0	20 (~38)

1) Korrigierte D-Gehalte (analog Benzolplasma, s. Kap. 3-A und Kap. 6).

2) Statistisch berechnete Werte der D-Verteilung bei Annahme der direkten monomolekularen Bildung aus C_8H_5D (Formel dazu s. S. 76).

Die gasförmigen Produkte wie C_2H_2 und C_2H_4 konnten aufgrund der Arbeitsbedingungen nicht abgefangen werden. (Verdampfungsgefäß C im Kap. 2).

Tabelle b: Quenchplasma Phenylacetylen-d_1, Produkte mit M ≥ 102

Masse (MH)	Struktur/ Summenformel	H/D / D/H austausch-bar	D-Gehalte (%) D_0	D_1	D_2	D_3	Produkt %-Verteilung
108	Isomer zu Phenylacetylen	1	≤46	≥51	≤3	0	0,1 ——
108	Isomer zu Phenylacetylen	1	0	≤70	≥30	?	0,1 ——
92	Toluol[1)]	0	65	24	11	0	1,1 (2)
104	C_8H_8[1)]	0	18	46	36	0	(10-15%)[2)] (n.b.)
106	C_8H_{10}	0	64	23	13	0	4,9 (8)
126	$C_{10}H_6$[1)]	1	7	50	43	0	6,5 } (26)
126	$C_{10}H_6$[1)]	1	19	48	33	0	6,0 }
126	$C_{10}H_6$[1)]	2	39	51	10	0	5,6 (12)
152	Biphenylen[1)]	0	70	25	5	0	5,4 (3)
154	Biphenyl[1)]	0	≥31	≤54	≤16	0	1,1 (Sp)
178	$C_{14}H_{10}$[1)]	0	22	58	20	0	2,8 ——
178	$C_{14}H_{10}$[1)]	0	75	19	7	0	1,6 ——

178	$C_{14}H_{10}$ [1]	n.b.	23	57	20	0	1,1	—
202	$C_{16}H_{10}$	0		$D_2 > D_1$			0,2	—
202	$C_{16}H_{10}$	1		$D_2 > D_1$			1,3	—
204	$C_{16}H_{12}$	0		$\leq 100\ \% D_2$			0,4	—
204	$C_{16}H_{12}$	0		$100\ \% D_2$			12,1	—
204	$C_{16}H_{12}$	0		$\leq D_2$ (D_3 ?)			2,6	—
204	$C_{16}H_{12}$	0		$100\ \% D_2$			4,9	—
204	$C_{16}H_{12}$	≥ 1		D_2			1,3	—

n.b. = nicht beobachtet

1) Korrigierte Deuterium-Gehalte, Korrektur analog der Benzolplasmaprodukte (s. Kap. 3-A und Kap. 6).

2) Die Menge des Produkts MH = 104 konnte nur auf einer Apiezon-L-Säule bestimmt werden, sie beträgt ca. 10 - 15% bezogen auf Benzol (= 100%).

In Spuren fanden sich ferner folgende Verbindungen:
MH = 88, 98, 100, 2x 116 ($D_2 > D_1 > D_o$), 128 (D_o, D_1, D_2), 130 ($D_o > D_1 > D_2$), 142 ($D_1 > D_o > D_2$), 166 ($D_1 \sim D_2$), 180 ($D_2 \gg D_1$), 202 (D_2, D_o), 202 ($D_2 > D_1$) und 204 (100% D_2).
Im Produktgemisch der ungequenchten Umsetzung des Phenylacetylen-d_1 ist der Deuterierungsgrad der erhaltenen Produkte identisch mit dem der Quenchplasmaentladungen. Es konnten jedoch keine Verbindungen mit einem Molekulargewicht MH ≥ 178 erhalten werden. Dafür wird verstärkte Fragmentierung und Polymerisation des Phenylacetylens beobachtet.
Nach dem Versuch ist das nichtverbrauchte Phenylacetylen-d_1 über eine Mikrokolonne abdestilliert worden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt einen Deuteriumgehalt in der Seitenkette des Phenylacetylen-d_1 von 92,3%, verglichen mit dem des ursprünglichen Phenylacetylen-d_1 von 95,7% (intramolekularer H/D-Austausch). Die Massenspektren des Phenylacetylen-d_1 vor und nach der Reaktion sind unverändert. D.H., es findet kein intermolekulares H/D-Scrambling statt.

Diskussion der Ergebnisse:

Am Beispiel des Phenylacetylens kann nochmals sehr deutlich die Wirkung des thermischen Abschreckens auf die Produktpalette gezeigt werden. In der ungequenchten Umsetzung werden keine Syntheseprodukte mit Massen MH ≥ 178 beobachtet. Der Deuteriumgehalt der Verbindungen in dieser Umsetzung gleicht jedoch dem der Quenchplasmaprodukte.
Die vorliegende Arbeit zeigt in einigen Punkten keine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Rosskamp (75). Die von ihm gefundenen hohen Anteile an Naphthalin, Toluol und Inden können nicht bestättigt werden. Diese Produkte tauchen hier nur in sehr geringen Mengen auf. Die Produktprozente der übrigen Verbindungen lassen sich aber gut vergleichen.

Die Tabellen zeigen, daß alle Verbindungen mit Ausnahme der Dimeren (Isomere des Molekulargewichts: MH = 204) eine D_o-Komponente aufweisen, keines aber D=3.
Die Dimeren enthalten praktisch nur D=2, die Dehydrodimeren D=2 und D=1 (D_o=?).
Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt anhand der bereits bei den Tabellen vorgenommenen Aufteilung:

a) Fragmentprodukte mit M < 102

Die in der Tabelle a zusammengestellten Verbindungen enthalten praktisch nur D=0 und D=1. Dies beweist, daß ihre Bildung (mit Ausnahme des Benzols) monomolekular erfolgen muß. Der Deuteriumgehalt zeigt außerdem, daß die Fragmentierung in Radikale nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen kann, da bei diesen Verbindungen ein Isotopengehalt von D=2 nicht beobachtet wird[1]. Aus demselben Grund ist die Bildung dieser Produkte durch fortlaufende Fragmentierung höhermolekularer Verbindungen (Verbindung mit M > 102) bzw. bimolekularer Rekombination kleinerer Fragmente auszuschließen[1]. Einzig die Benzolbildung läßt sich auf eine Radikalreaktion zurückführen. Dabei werden durch $C_2D(H)$-Abspaltung aus partiell H/D-gescrambelten Muttermolekülen Phenylradikale (C_6H_5/ weniger C_6H_4D) gebildet, die ihrerseits durch H/D-Abstraktion Benzol ergeben. Die Reaktion verläuft nicht analog zum massenspektroskopischen Zerfall des Phenylacetylens, da dort aus dem Molekülion überwiegend C_2H_2 neben weniger C_2H_3, aber kein C_2H abgespalten wird (40). Dagegen weisen die spektroskopischen Arbeiten von Schüler (50) auf die Abspaltung von angeregten $C_2H^{(*)}$ aus Phenylacetylen hin.

---

1) Für eine mit statistischer H/D-Verteilung ablaufende bimolekulare Reaktion errechnet sich ein D_2-Anteil zwischen 9 - 23%.

Somit kann beim Phenylacetylen ebenso wie beim Benzol die neutrale Fragmentierung der Ausgangsmoleküle unter Elektronenbeschuß angenommen werden.
Der Versuch, die gefundenen D-Verteilungen mit Hilfe der Statistik zu errechnen, ergibt beim Diacetylen, C_5H_4 und einem der isomeren C_6H_4 eine befriedigende Übereinstimmung. (siehe Tabelle a). Der abweichende Isotopengehalt der übrigen Verbindungen läßt vermuten, daß diese durch stufenweisen Abbau des Ausgangsmoleküls entstehen und, daß bei ihrer Bildung Präferenzfaktoren (Isotopeneffekte) eine Rolle spielen[1].
Die Berechnung der statistisch zu erwartenden D-Gehalte der Produkte erfolgte mit folgender Permutationsgleichung:

$$Q_H = \binom{R}{h} \times \binom{n-R}{n_H-h} / \binom{n}{n_H}$$

n_H = Zahl der Ausgangs-H-Atome

n_D = Zahl der Ausgangs-D-Atome

$n = n_H + n_D$

R = Umfang der herausgezog. Gruppe

h = Zahl der herausgezog. H-Atome

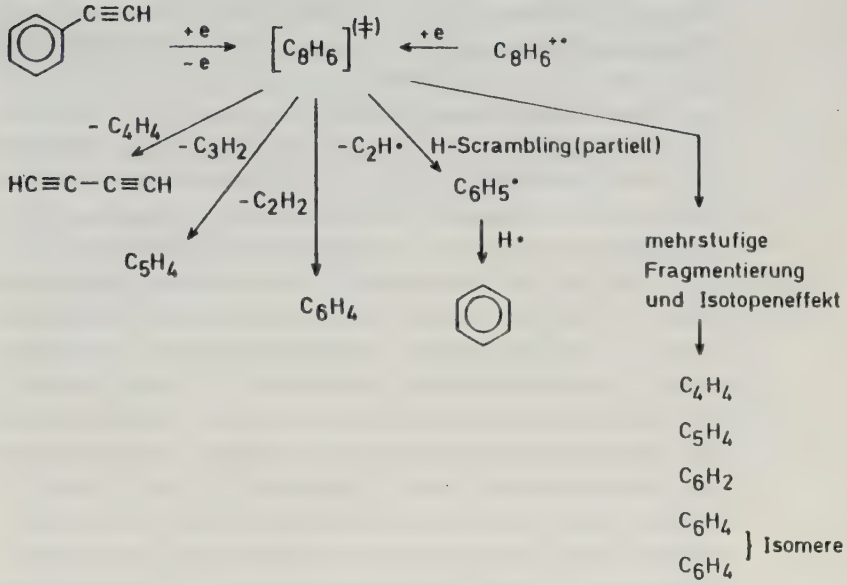
Q_H = Wahrscheinlichkeit - bei R herausgezogenen Atomen - h (H-Atome) zu finden.

---

1) Anmerkung: Bei vier weiteren Fragmentprodukten konnte durch die Annahme eines Isotopenfaktors von 1,5 bei dem Zerfall des Ausgangsmoleküls eine gute Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Werten erzielt werden. Die Möglichkeit einer mathematischen Scheinkorrelation ist allerdings nicht auszuschließen.

Die folgende Graphik gibt schematisch die monomolekulare (neutrale) Fragmentierung des Phenylacetylens wieder:

Fragmentierungsreaktionen des Phenylacetylens:



b) Syntheseprodukte mit M ≥ 102:

Aus der Tatsache, daß

1. keine Syntheseprodukte mit einer höheren Masse als derjenigen der Dimeren ($C_{16}H_{10}D_2$) gefunden werden,
2. alle Verbindungen - mit Ausnahme der Dimeren - Anteile einer D_0-Komponente besitzen,
3. keines der Produkte einen höheren D-Gehalt als D=2 aufweist und
4. die Dimeren praktisch nur in Form ihrer dideuterierten

Isomeren vorkommen, ergeben sich deutliche Hinweise auf die Reaktionsmechanismen im Phenylacetylenplasma. Mit diesen Ergebnissen im Einklang steht eine Reaktion, die über die Dimerisierung zweier C_8H_6-Moleküle zu einem angeregten ("dichten") Komplex verläuft. Dieser kann dann, je nach Energieinhalt und Stabilisierungsmöglichkeiten, unter Ausstoß verschieden großer Bruchstücke fragmentieren, oder falls die Möglichkeit zur raschen Energieabgabe besteht (kalte Wand etc.) als dimeres Molekül relaxieren und abgefangen werden.
In der normalen Entladungsanordnung ist die Stoßstabilisierung im Gegensatz zum Quenchplasma wegen der erhöhten Umgebungstemperatur ($\geq 100^{\circ}C$) und dem geringen Druck so ungünstig, daß der Komplex sofort unter Bildung niedermolekularer Verbindungen zerfällt. Damit läßt sich die in beiden Umsetzungsarten zwar unterschiedliche Produktausbeute aber gleiche D-Verteilung der Verbindungen erklären. D.h., aufgrund des übereinstimmenden Isotopengehalts der Verbindungen im Quenchplasma und in der normalen Entladungsanordnung darf ein beiden Plasmaumsetzungen gemeinsamer Reaktionsmechanismus angenommen werden.
Ein "dichter" Komplex (oder mehrere) muß deshalb gefordert werden, da bei der Fragmentierung des Dimeren auch beide D-Atome abgespalten werden[1]. Diese Abspaltung setzt Bindungsbildung und partielles H/D-Scrambling im Dimeren-Komplex voraus. Die aus dem angeregten Komplex abgespaltenen Bruchstücke nehmen einen Teil der Deuteriumatome mit, sodaß sich in den Syntheseprodukten Isotopengehalte von D=0 bis D=2 finden.

---

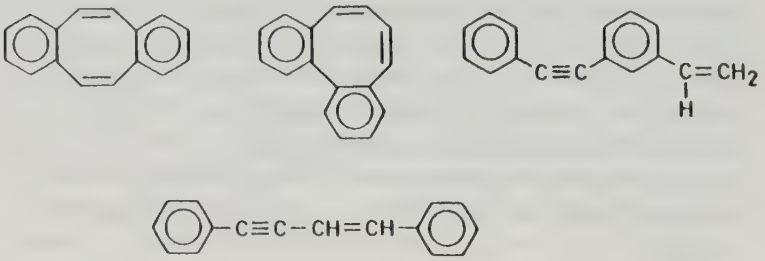
1) Der D_2-Abspaltung entspricht die D_0-Komponente der Syntheseprodukte.

Der Zerfall des "dichten" Dimerenkomplexes in die Ausgangsmoleküle hingegen ist ausgeschlossen, da im zurückgewonnenen Phenylacetylen keine intermolekulare H/D-Wanderung beobachtet wird. Dagegen kann dieser Komplex in einer Nebenreaktion in zwei zu Phenylacetylen isomere Verbindungen unter Umbau des Kohlenstoffgerüstes gespalten werden (siehe auch dazu (56)). Der unterschiedliche Deuteriumgehalt der beiden C_8H_6-Isomere zeigt ferner, daß vor der Spaltung des angeregten Dimeren($C_{16}H_{10}D_2$)$^{(*)}$ z.T. ein intermolekularer H/D-Austausch stattgefunden haben muß.
Es erhebt sich nun die Frage, welcher Natur diese dimeren Komplexe sind. Vermutet werden können Excimere und Ionenmolekülkomplexe. Da bei beiden primär nur "lose" Komplexe[1] vorliegen, müssen im Verlauf der weiteren Reaktion Bindungen ausgebildet werden ("dichter" Komplex). In der vorliegenden Untersuchung wird den Ionenmolekülkomplexen der Vorzug gegeben, da bei ihnen die Bildungstendenz und die Bindungenergien größer sind als bei entsprechenden Excimeren.
Für die Ionenmolekülkomplexbildung spricht ferner, daß dem Plasmaversuch im zurückgewonnenen Phenylacetylen-d_1 - bezogen auf die Summe der Fragmentprodukte - zu > 50% intramolekulares H/D-Scrambling festzustellen ist. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der massenspektroskopisch beobachteten intramolekularen H/D-Umlagerung im Ion des Phenylacetylens-d_1 (56). D.h. im Plasma darf mit der Existenz ionisierter Phenylacetylenmoleküle gerechnet werden, welche die Ausgangsspezies der dimeren Ionenmolekülkomplexe darstellen.
Da bei der Kondensation zweier C_8H_5D-Moleküle zu $C_{16}H_{10}D$ kein Wasserstoff abgespalten wird und alle Dimere nur D=2 aufweisen, folgt, daß die Dimeren bimolekular und nicht

---

1) Wenige kcal/Mol Komplexbildungsenergie.

durch mehrfache Addition kleinerer Bruchstücke an Phenylacetylen [1] gebildet worden sind.
Folgende Strukturen der isomeren Dimeren erscheinen plausibel:

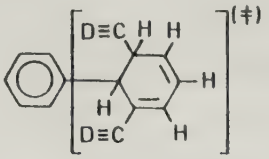


Die drei Isomeren des Molekulargewichts MH 178 und die drei Isomeren des Molekulargewichts MH 126, entstanden durch Abspaltung von C_2H_2 bzw. C_6H_6 aus dem dimeren Ion $C_{16}H_{12}^{+\cdot}$, verdienen aufgrund ihrer unterschiedlichen Deuteriumverteilung besonders Interesse.
Die zum Teil sehr starken Abweichungen in den Deuteriumgehalten der jeweiligen Isomeren legen nahe, daß bei ihrer Bildung nicht alle Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des dimeren Ionenmolekülkomplexes beteiligt gewesen sein können. Außerdem zeigt sich, daß bei keinem der Syntheseprodukte der gefundene Isotopengehalt mit dem statistisch berechenbaren übereinstimmt, falls die Beteiligung aller C-H(D)-Atome am Zerfallsprozeß des Ionomeren vorausgesetzt wird. Es darf also angenommen werden, daß an der Fragmentierung nur bestimmte, von Fall zu Fall wechselnde Strukturteile des dimeren Ions beteiligt sind. So ergibt

---

1) Dies schließt ebenfalls ihre nachträgliche radikalische Bildung in Matrix-Reaktionen aus, da dies zu beträchtlichen Anteilen an D_1 und D_3-Komponenten führen sollte.

die Quadratwurzel aus dem Isotopenfaktor des Biphenyls ((s. Tab. b): k_H (154)/k_D (156) ~ 2) mit einem Wert von ca. 1,41 recht genau den im C_6H_6/C_6D_6-Quenchplasma gefundenen Wert bei der Biphenylbildung (k_H/k_D = 1,43). Da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion, der Abspaltung von C_4H_2 bzw. C_4D_2 aus dem Dimeren-Komplex, zweimal ein CH-Bindungsbruch[1] in Konkurrenz zum Bruch einer CD-Bindung steht, kann dies bedeuten, daß diese Übereinstimmung nicht nur zufälliger Natur ist.
Wird die Permutationsrechnung mit diesem Isotopenfaktor (k_H/k_D ~ 2) durchgeführt, so ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der berechneten Isotopenverteilung, wenn am Fragmentierungsakt des Dimeren nur 5 H-Atome und 2 D-Atome beteiligt sind. Dies wäre zum Beispiel bei folgendem Molekül möglich:



Mit ähnlichen Überlegungen lassen sich auch bei den Isomeren MH 126, MH 178 und dem Biphenylen gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Isotopenverteilungen finden. Die in diesen Rechnungen und Überlegungen steckende Spekulation sollte sich anhand der "Coplasmolyse" verschieden deuterierter Phenylacetylene und Isolierung der Dimeren überprüfen lassen.

---

1) D.h. (k_H/k_D) x (k_H/k_D) = $(k_H k_D)^2$ ~ 2

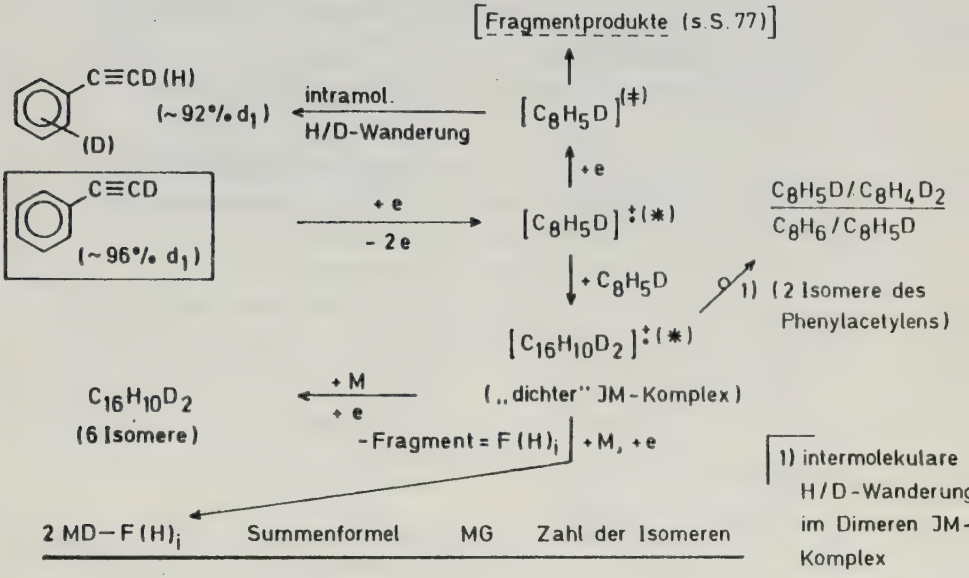
Bemerkenswert am Reaktionsgeschehen im Phenylacetylenplasma ist ferner die Ähnlichkeit des Fragmentierungsverhaltens beim Monomeren $(C_8H_5D)^{(*)}$ und bei dem dimeren Ionomeren $(C_{16}H_{10}D_2)^{+\cdot}$. Sowohl das angeregte Monomere als auch der Ionenmolekülkomplex spalten H_2, C_2H_2, C_4H_2 etc. ab. (s. Reaktionsschema). Es liegt die Vermutung nahe, daß die beim Zerfall der dimeren Komplexe anfallenden ("heißen") Fragmente eine der Ausgangsspezies für die Polymerisation darstellen[1]. Hiermit deckt sich die Beobachtung, daß Erhöhung der ins Plasma hineingesteckten Energie wegen der zunehmenden Fragmentierung des Monomeren und des Dimeren ausschließlich zu vermehrter Polymerisation führt. (70 W: ~ 15%, >100 W: ca. 50% Polymer; Umsatz bezogen auf flüchtige Produkte jeweils ca. 10%.)

---

1) Beim Zerfall der dimeren Ionen sollten Fragmentprodukte mit höherem D_2-Gehalt gebildet werden. Keines der Fragmentprodukte weist jedoch einen dementsprechenden D_2-Anteil auf.

Der Reaktionsverlauf im Phenylacetylen-d_1-Plasma läßt sich anhand der experimentellen Ergebnisse wie folgt beschreiben:

Synthesereaktionen des Phenylacetylens:



Fortsetzung der Tabelle siehe nächste Seite:

2MD-F(H)$_i$	Summenformel	MG	Zahl der Isomeren
2MD-2 →	$C_{16}H_8D_2$	204	1 (2)
(3)	$C_{16}H_9D$	203(MH)	
2MD-26 →	$C_{14}H_8D_2$	180	
(27)	$C_{14}H_9D$	179	3
(28)	$C_{14}H_{10}$	178(MH)	
2MD-50 →	$C_{12}H_8D_2$	156	
(51)	$C_{12}H_9D$	155	1
(52) -H_2 [1]	$C_{12}H_{10}$	154(MH)	
2MD-52 →	$C_{12}H_6D_2$	154	
(53)	$C_{12}H_7D$	153	1
(54)	$C_{12}H_8$	152(MH)	
2MD-78 →	$C_{10}H_4D_2$	128	
(79)	$C_{10}H_5D$	127	3
(80)	$C_{10}H_6$	126(MH)	
2MD-100 →	$C_8H_6D_2$	106	
(101)	C_8H_7D	105	1
(102)	C_8H_8	104(MH)	

1) Der Deuterium-Gehalt des Biphenylens deutet darauf hin, daß es zumindestens partiell aus Biphenyl entsteht.

Die Ergebnisse der Plasmaumsetzungen mit Phenylacetylen-d_1 schließen eine Reihe weiterer Reaktionsmöglichkeiten aus. So z.B., daß Fragmente mit Ausgangsmolekülen zu Syntheseprodukten reagieren. Dies stünde im Widerspruch zum

D_o-Gehalt der gefundenen Verbindungen[1].
Aus demselben Grund kann für die Produkte mit $M \geq 178$ die Trimerisierung dreier Fragmente verworfen werden. Wegen des Fehlens trideuterierter Verbindungen können Kettenprozesse überhaupt ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend stellt sich das Reaktionsgeschehen im Plasma des Phenylacetylens in Analogie zum Benzolplasma als Folge zweier verschiedener Reaktionswege dar.

a) Niedermolekulare Produkte werden in monomolekularen Zerfallsreaktionen hochangeregter Ausgangsmoleküle gebildet.

b) Syntheseprodukte entstehen aus fragmentierenden Ionenmolekülkomplexen. Daneben verlaufen in gewissen Umfang intermolekulare Isomerisierungsreaktionen und intramolekulare Ring-Seitenketten-Umlagerungen des Phenylacetylens.

---

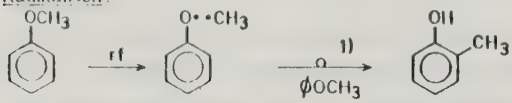
1) Ebenso H-Atomreaktionen mit Ausgangsmaterial, da hierbei nur Hydrierungsprodukte des Phenylacetylens erhalten werden (86).

E. Anisol und m-D/CD_3-Anisolmischungen

Einleitung:

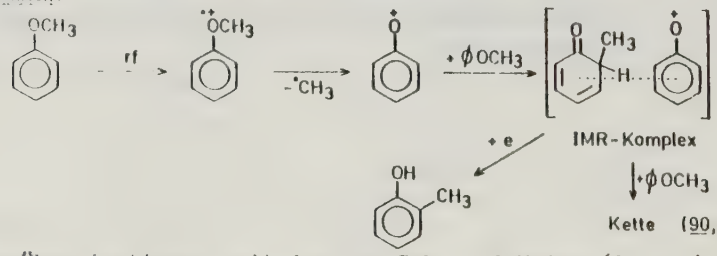
In den letzten Jahren sind mehrere Untersuchungen zum Reaktionsverhalten des Anisols im Plasma durchgeführt worden. (36, 87 - 92)
Die Produktbildung (Phenole, Kresole u.a.) wird dabei in Analogie zur Pyrolyse bzw. Hochdruckmassenspektroskopie (HMS) über intermolekulare Radikal- bzw. Ionenmolekül(ketten)-Reaktionen diskutiert, z.B. Kresolbildung:

Radikalisch:



(36, 87, 88, 89, 92)

Ionisch:

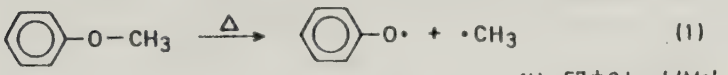


In Übereinstimmung mit dem von Suhr und Weiss (90, 91) vorgeschlagenen Ionenkettenmechanismus steht, daß die Reaktion - zumindest teilweise - intermolekular verläuft[1] sowie die Druck- und Energieabhängigkeit der Kresol/Phenolbildung.
Die von L. Miller (87, 89, 92) dargelegte Reaktionsfolge verläuft über das Methylradikal und zum geringen Teil auch über Carbeneinschubreaktionen. Gestützt wird diese

---

1) Kreuzexperimente mit m-Methylanisol/Phenetol (91).

Annahme auf die Ergebnisse der Plasmareaktionen isotopenmarkierter Anisole und durch Abfangreaktionen. Die Bildung der reaktiven Spezies und der Plasmaprodukte (Phenol, Kresole) verläuft als Reaktion erster Ordnung in Bezug auf Anisol (92).
Hauptprodukte der Plasmaumsetzungen sind Phenol, das ortho- und das para-Kresol, sowie Äthan. In weit geringerem Umfange konnten Äthylen, Acetylen, Propen, substituierte C_5-Kohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol, Benzaldehyd, Phenetol, Methylanisole, Dimethylphenol, Biphenyl, Diphenyläther und Dibenzofuran als Produkte analysiert werden.
Die Pyrolyse ergibt ähnliche, wenn auch in einigen Punkten abweichende Resultate. Sowohl die katalysierte (93-96) als auch die nichtkatalysierte Gasphasenpyrolyse führt zu Phenol, Kresolen, Benzol, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Xylenolen, CO, H_2, Wasser und Methan (97,98).
Der Primärschritt in der Pyrolyse des Anisols erfolgt durch homolytische Spaltung der Methyl-Sauerstoffbindung (99):



(1) (100)

$\Delta H = 57 \pm 2$ kcal/Mol

Durch inter- und intramolekulare Rekombination der beiden Radikale werden die Kresole gebildet (101,102)[1]. In Konkurrenz dazu stehen die Reaktionen des Methylradikals mit Ausgangsmaterial:

---

1) Nur o- und p-Kresol, kein m-Kresol.

$\phi OCH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow \phi OCH_2^{\cdot} + \underline{CH_4}$ (2)

$\phi OCH_2^{\cdot} + \cdot CH_3 \longrightarrow \phi OCH_2CH_3$ (3)

$\phi OCH_2^{\cdot} + (\cdot R) \longrightarrow \underline{\phi CHO} + (RH)$ (4)

$\phi O\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3\phi OH$ (5)

Die Phenolbildung wird auf Absättigungsreaktionen des Phenoxyradikals bzw. auf die Spaltung:

$\phi OCH_3 \longrightarrow \phi OH + :CH_2$ (103) (6)

zurückgeführt. Als Folge des Reaktionsschrittes (6) wird durch Einschubreaktionen des Carbens Kresol und Benzylalkohol gebildet (103). Wie Mulcahy (101) feststellt, verläuft die Rückreaktion der Methyl- und Phenoxyradikale zum Anisol nur in untergeordnetem Maße, d.h. das Methylradikal addiert sich bevorzugt an die ortho- oder para-Position des Ringes bzw. abstrahiert ein Wasserstoffatom aus der Methylgruppe des Anisols (104,105).
Zusammenfassend stellt sich das Reaktionsgeschehen in der Anisolpyrolyse als Folge der Methyl-, Phenoxy- und Phenoxymethylradikalreaktionen dar.
Photochemisch konnte mit Hilfe der Flashphotolysetechnik bei Wellenlängen $\lambda < 250$nm als Primärschritt ebenfalls die Spaltung des Anisolmoleküls in Methyl- und Phenoxyradikal beobachtet werden (106, 110). Durch Gasphasenphotolyse von CD_3-Anisol konnte Homer (110) nachweisen, daß das aus dem Triplettzustand des Anisols (Quantenausbeute 0,6 - 0,7) entstandene Methylradikal wiederum an die ortho- bzw. para-Stellung des Ringes addiert wird. Anschließend wandert ein Ringwasserstoffatom an den Sauerstoff. Die Photolyse des Anisols in flüssiger Phase wird durch die Solvatationseffekte des Lösungsmittels beeinflußt. Dabei erfolgt die Kresolbildung als "Cage-Reaktion" (intramolekular) über

ein intermediäres Singlettradikalpaar (111-113).
Die formulierte Reaktionsweise wird durch die CIDNP-Messungen von Bausch et al. erhärtet (114). Die Bildung des Phenols erfolgt durch Diffusion der Radikale aus dem Lösungsmittelkäfig ("Escape-Reaktion") (114,115).
Die photochemische Reaktion des Anisols wird also ebenfalls durch Radikalreaktionen des Methyl- und Phenoxyradikals bestimmt. Nach Joschek (107) ist auch das Phenoxymethylradikal an der Reaktionsfolge beteiligt.
Das Massenspektrum des Anisols bei 70 eV (116, 118) wird beherrscht von der konkurrierenden Abspaltung der Methyl- (M-15) und der CH_2O-Gruppe (M-30) (119). Daneben tritt in sehr geringem Umfang die Eliminierung eines H-Atoms aus dem Molekülion (m/e = 107) auf. Aus dem Fragmention m/e = 93 ($C_6H_5O^+$) wird die CO-Gruppe eliminiert. Das resultierende $C_5H_5^+$-Ion fragmentiert weiter zu $C_3H_5^+$. D.h. die Intensitäten dieser beiden Ionen (m/e = 65^+ und 39^+) sind zur Feststellung des Ausmaßes der $M^{+\cdot}$-CH_3 Fragmentierung dem m/e = 93-Ion hinzuzurechnen. Die Fragmentierungsfolge wird durch die metastabilen Peaks bestätigt (118). Unterhalb von 12 eV Ionisierungsenergie kann nur der Molpeak beobachtet werden; dies ist auch nicht weiter erstaunlich, da die AP-Potentiale für die M-CH_3 bzw. M-CH_2O-Abspaltung aus dem Anisolion zu 11,92 $\pm$ 0,1 eV (120) bzw. 11,3 eV (121) vermessen worden sind.
Der Grund für die bei niedrigen Ionisierungsenergien bevorzugt verlaufende Umlagerung des Anisolions mit anschließender CH_2O-Abspaltung kann anhand der Quasi-Equilibrium-Theorie (QET) (122) begründet werden. Die Beziehung lautet:

$$\log k \approx \nu \frac{(E - E_0)^{(s-1)}}{E}$$

mit log k = Geschwindigkeitskonstante ($sec.^{-1}$),
ν = Schwingungsfrequenz der zu brechenden Bindung ($sec.^{-1}$)

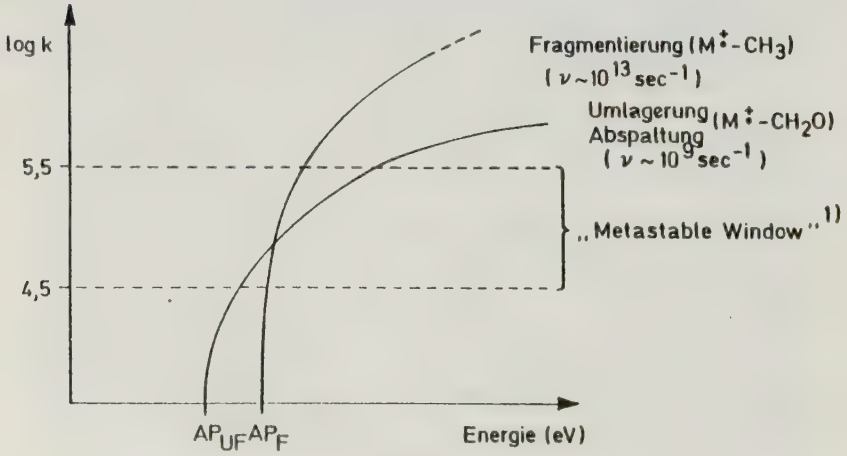
(S-1) = effektive Zahl der gekoppelten Oszillatoren des Moleküls (3N-6)

E = Überschußenergie des $M^{+\bullet}$-Ions (eV)

E_0 = Aktivierungsenergie (eV) für den jeweiligen Abspaltungsprozeß

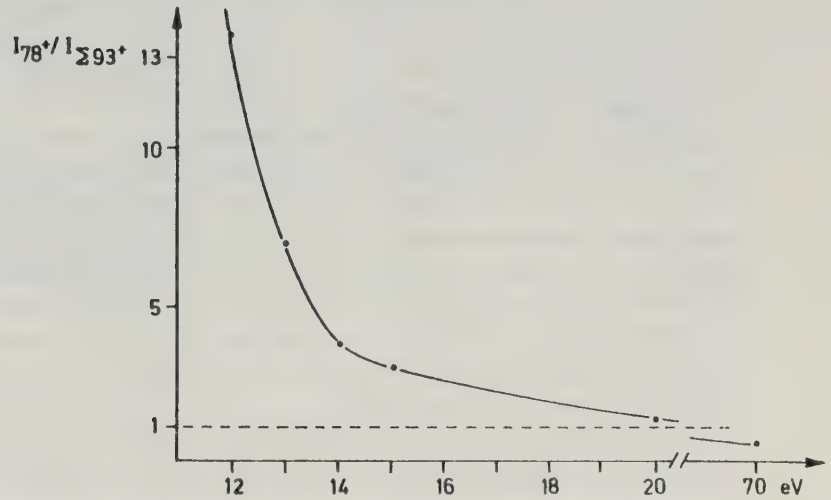
Es folgt, daß für Reaktionen mit hoher Überschußenergie des Molekülions $\log k \sim \nu$ wird. Das heißt, der direkte Bindungsbruch ist gegenüber allen anderen Prozessen bevorzugt. Bei niedrigeren Überschußenergien (nahe AP) hingegen gewinnt der Umlagerungsprozeß mit anschließender Fragmentierung die Oberhand, da seine Aktivierungsbarriere wesentlich niedriger ist als diejenige für den direkten Zerfall.

Die Graphik veranschaulicht nochmals diese Vorstellung:



1) Massenspektroskopisch erfaßbarer Bereich

Eigene Messungen am Anisol bestätigen die von der QET-Theorie geforderte leichtere CH_2O-Abspaltung bei niedrigen Ionisierungsenergien. In der folgenden Kurve sind die Quotienten aus den gemessenen Intensitäten der Ionen m/e $78^+/\sum 93^+$ [1] gegen die Ionisierungsenergien (≙ Überschußenergie des Moleküions) aufgetragen:



Man entnimmt der Kurve, daß erst ab Ionisierungsenergien von > 20 eV (das entspricht in etwa > 8 eV Überschußenergie) die direkte Fragmentierung (M^+-CH_3) gegenüber der CH_2O-Eliminierung bevorzugt wird.
Anhand des Massenspektrums des CD_3-Anisols stellten Meyer und Harrison (118) fest, daß bei der Methylgruppenabspaltung aus dem Anisolion die Deuteriumatome zu 94% am Methylkohlenstoff verbleiben. D.h. vor der Abspaltung der CD_3-Gruppe findet sehr wenig H/D-Scrambling statt.

---

1) $\sum 93^+$: zu m/e 93^+ wurden die aus ihm hervorgehenden Ionen m/e 65^+ und m/e 39^+ hinzugerechnet.

In der vorliegenden Untersuchung sollten mit Hilfe des Einsatzes markierter Anisolgemische und Umsetzung des Anisols unter verschiedenen Energieübertragungsmethoden neue Einblicke in das Reaktionsgeschehen des Anisolplasmas gewonnen werden. Es sollte vor allem die Frage geklärt werden, ob das Reaktiongeschehen im Plasma des Anisols mit Hilfe des Ionenkettenmechanismus (Suhr et al. 90,91) oder als einfache Radikalreaktion (Miller et al. 92) beschrieben werden muß.

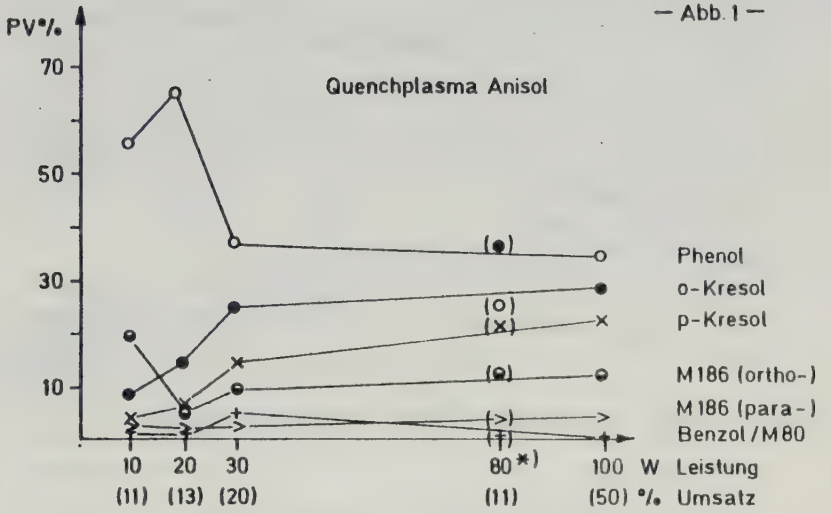
α) Zu diesem Zweck wurden sowohl die Pyrolyse, Photolyse, Plasmolyse und Quenchplasmolyse des Anisols bzw. des m-D-Anisols/CD_3-Anisols (1:1)-Gemisches durchgeführt. Zusätzliche Informationen konnten durch die Pyrolyse von CD_3-Anisol sowie der Quenchplasmolyse des Anisols unter Zusatz des Elektronenfängers SF_6 erhalten werden.

β) Die Umsetzung des Anisols im Helium- und Argonplasmajet diente vor allem der Erprobung einer neuen-bisher in der organischen Chemie (größerer Moleküle) nicht angewandten - Energieübertragungsmethode, der Reaktion von Anisol mit Helium-und Argonmetastables.

Experimentelle Ergebnisse:

Bei der Reaktion des Anisols im Quenchplasma wurde die Leistung in 5 Versuchen von 10 W auf 100 W gesteigert (s. Exp. Teil, Kap. 6.5). Bei den höchsten Leistungen wird eine geringe Polymerenbildung beobachtet. Mit Leistungszunahme ergibt sich eine Erhöhung des Umsatzes. Die folgende Abbildung veranschaulicht die Produktprozentverteilung (PV %) der einzelnen Quenchplasmakomponenten aufgetragen gegen die angewandte Leistung:

— Abb. 1 —

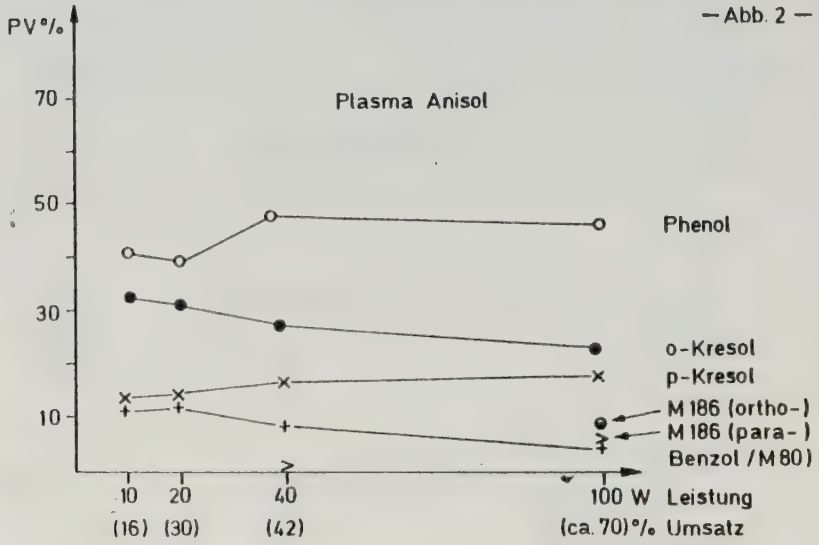


*) Zusätzlicher Versuch bei 80 W unter diskontinuierlichem Zusatz des Elektronenfängers SF_6.

Die Fragmenteprodukte mit kleinerem Molekulargewicht fanden sich nur in Spuren. Weitere Syntheseprodukte traten in größerer Zahl, doch in relativ geringen Mengen auf: Toluol, Phenetol, Methylanisol, Dimethylphenol, M 168 (Dibenzofuran?), Diphenyläther, Phenylphenol, M 174, M 186, M 200 (4x), M 214 (Reaktionsbedingungen etc. siehe E-1, Kap. 6.5) Gasförmige Produkte konnten aufgrund der apparativen Anordnung nicht abgefangen werden(Verdampfungsgefäß A, B, s. Kap. 2).
Unter möglichst ähnlichen Reaktionsbedingungen (s. Kap. 6.5 E-3) sind analoge Versuche mit dem ungequenchten Plasma des Anisols durchgeführt worden.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Graphik dargestellt:

— Abb. 2 —



Ferner konnten Cyclopentadien, Toluol, Äthylbenzol, M 122 (Äthylphenol?), Naphthalin abgefangen werden. Die Quenchplasmaprodukte der Masse M 200 und M 214 wurden in keinem Versuch gebildet. In zwei Experimenten (s. Abb. 2) entstanden geringe Mengen an M 186 (Hydroxybiphenyläther).

In einer abgeänderten Quenchplasmaapparatur (s. Kap.2 Verdampfungsgefäß C), die es ermöglicht alle anfallenden Produkte quantitativ abzufangen, wurde ein weiterer Versuch (90 W) mit dem (1:1)-Gemisch von m-D-Anisol/CD_3-Anisol vorgenommen.
Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle: Quenchplasma vom Gemisch m-D/CD_3-Anisol (1:1):

Produkt	PV(%)	H/D \Austausch D/H acider Protonen	Korrigierte Isotopengehalte (%) D_o	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6
C_2H_6	70[1]	n.b.	>25	--	--	~50	--	--	<25
C_2H_2	20	n.b.	n.b. (H/D-Austausch m. Säulenmaterial)						
C_2H_4	2	n.b.	Max. d. Deuterierung bei $C_2H_2D_2$						
C_3H_8	3	n.b.	D_o - D_5						
CH_4[2]	0,2	n.b.	n.b.						
C_5H_6(CPD)	1,5	n.b.	D_o - D_3, Maximum bei D_1						
Benzol	3,7	nein	~28	≤51	≤21	0	0	0	0
Toluol	1,5	nein	D_o - D_4, Maximum bei D_1 und D_3						
Phenol[7]	40,4	H/D=0;D/H=1	51_6	46_2	$<2_5$	0	0	0	0
o-Kresol[7]	11,6	H/D=0;D/H=1	25_4	23_4	>5	26_0	19_5	0	0
p-Kresol[7]	5,8	H/D=0;D/H=1	25_3	24_0	<6	25_9	19_3	0	0
MH-186[3]	9,6	H/D=0;D/H=1	≥25	~50	≤25	0	0	0	0
MH-186[4]		H/D=0;D/H=1	≥25	~50	≤25	0	0	0	0
MH-200[5]	1	nein	$D_{(o)1}$ - $D_{4(5)}$, Maximum bei D_1-D_4[8]						
MH-200[5]		nein							
MH-214[6]	3	nein	D_1 - $D_{7(8)}$[9] $D_1:D_4:D_7 \approx 25:50:25$						
MH-214[6]	Sp.	n.b.	n.b.						

---

n.b. = nicht beobachtet

1) Die gasförmigen Produkte wurden getrennt analysiert, sodaß die Summe ihrer Produktprozente 100 ergibt.
2) Weiterhin: 0,9% Propen, ca. 4% C_4-C_7-Kohlenwasserstoffe (alle deuteriert)
3) MH 186 = p-Hydroxydiphenyläther
4) MH 186 = o-Hydroxydiphenyläther
5) MH 200 = isomere Methoxydiphenyläther
6) MH 214 = p,p'-Dimethoxydiphenyl (die Konzentration des anderen MH 214-Isomeren war für die Analyse zu gering).
7) Die D-Gehalte wurden anhand eines fragmentfreien 11 eV Massenspektrums bestimmt (s.Kap. 6.5 E).
8) Sehr wenig D_0 und D_5 (oder nur ^{13}C ?).
9) Sehr wenig D_8 (oder nur ^{13}C ?).

Das Massenspektrum des zurückgewonnenen deuterierten Anisolgemisches (m-D/CD_3-Anisol) ist mit dem Spektrum einer unbehandelten Probe identisch. Folglich gibt es keinen Anhaltspunkt für einen intermolekularen H/D-Austausch der verschieden deuterierten Anisole während der Plasmareaktion. Ebenso können im ^1H- und im ^{13}C-NMR-Spektrum des nach dem Versuch abdestillierten Anisol-Gemisches keine Unterschiede in Bezug auf die Bandenlage und Struktur der Spektren im Vergleich zu den Spektren einer unbehandelten Gemischprobe festgestellt werden. Das Verhältnis der Ring- zu den Methylprotonen ist vor und nach dem Versuch gleich. Somit erscheint ein, in den Grenzen der Nachweisbarkeit der Protonenresonanz (± 5%), intramolekularer H/D-Austausch ebenfalls ausgeschlossen.

(Pyrolyse)
In insgesamt 7 Versuchen ist Anisol in der im Kapitel 5 beschriebenen Apparatur pyrolisiert worden. Die Temperatur der Heizzone betrug dabei 550°, 600° und 700°C. Zur Einbringung des Anisoldampfes sind Stickstoff und Methan als Trägergas verwendet worden.
Eine merkliche Pyrolyse von Anisol ist erst ab ca. 600°C festzustellen:
550°C nur ca. 0,6% Umsatz, 600°C ca. 6% Umsatz, 700°C ca. 40% Umsatz.
Insgesamt ändert sich die Produktverteilung mit der Temperatur, wobei mit Temperaturanstieg durch weitere Pyrolyse der Produkte niedermolekulare Verbindungen entstehen. (s. Kap. 6.5 E-4)

Hauptprodukte der Anisolpyrolyse waren in jedem Versuch das Phenol (max. 55 PV%) und die Kresole (Summe max. 35 PV%).
Daneben entstanden Benzaldehyd (bis zu 19 PV%), Benzylalkohol (max. 6 PV%), Benzol (max. 13 PV%), geringe Mengen an Toluol (ca. 3%). In Spuren fanden sich:
Biphenyl, Diphenyläther, o- und p-Phenylphenol, o- und p-Methyldiphenyläther und Methylmethoxydiphenyläther.

In zwei weiteren Versuchen sind das Gemisch aus m-D/CD_3-Anisol und CD_3-Anisol der Pyrolyse unterworfen worden (s.Kap. 6.5 E-5).
Die Deuteriumverteilung der Pyrolyseprodukte des Anisols ist verschieden von der der Plasmaprodukte.

Sowohl Anisol als auch das Isotopengemisch aus m-D/CD_3-Anisol sind photometrisch umgesetzt worden. Hauptprodukte sind das Phenol und die Kresole (s. Kap. 6.5 E-6).

Die Ergebnisse der Pyrolyse und Photolyse des Anisols sowie der isotopenmarkierten Anisole sind aus Platzgründen im experimentellen Teil der Arbeit unter Kapitel 6.5 E4-E6 zusammengefaßt. Die Diskussion der gewonnenen Resultate erfolgt bei der Besprechung der jeweiligen Quenchplasmaprodukte.

Diskussion der Ergebnisse:

Die Vielzahl der erhaltenen Daten bei den Umsetzungen des Anisols erfordert aus Gründen der Übersichtlichkeit die Aufgliederung der Diskussion in mehrere Abschnitte. Die Ergebnisse der Plasmaumsetzungen und der Vergleich mit den Resultaten der Pyrolyse und der photochemischen Reaktion des Anisols werden in folgenden Abschnitten behandelt:

1. Allgemeine Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen (Quenchplasma, Plasma und Pyrolyse).
2. Syntheseprodukte (Quenchplasma, Pyrolyse).
3. Fragmentprodukte (Quenchplasma, Pyrolyse).
   - Phenolbildung
4. Umlagerungsprodukte (Quenchplasma, Pyrolyse, Photochemie).
   - Kresolbildung
5. Reaktionsmechanismen in der Pyrolyse und im (Quench)-Plasma des Anisols.

Zu 1. Aus der Abb. 1 und der Tabelle im Kapitel 6.5 E-1 wird ersichtlich, daß mit Leistungszunahme die Produktprozente aller Verbindungen im Quenchplasma ein konstantes Plateau erreichen. Die Kurven von ortho- und para-Kresol verlaufen über den gesamten Leistungsbereich parallel; dies macht ihre Entstehung aus einem beiden Verbindungen gemeinsamen Vorläufer sehr wahrscheinlich.
Bei den Syntheseprodukten zeigt nur eine der Verbindungen mit Molekulargewicht M=186 mit Leistungssteigerung eine fallende Charakteristik. Die übrigen Syntheseprodukte werden von dem erhöhten Energieangebot nicht betroffen.

Ein Vergleich der Abb. 1 und 2 sowie der Tabellen E-1 und E-3 im Kapitel 6.5 zeigt deutlich, wie durch das Abschrecken des Entladungsgemisches neue Produkte gewonnen werden können (M 186, 186, 200, 200, 214, 214),

die in der ungekühlten Plasmaanordnung entweder gar nicht (M 186, 200, 200, 214, 214) oder nur in Spuren (M 186) zu finden sind.

Beachtenswert erscheint ferner das Ergebnis des 80 W-Versuches, in dem während der Plasmareaktion diskontinuierlich der Elektronenfänger SF_6 zugesetzt wurde. Der Zusatz von SF_6 bewirkt eine erhebliche Reduzierung des Umsatzes (statt erwarteter ca. 40% nur 11%) und bevorzugt eindeutig die Bildung der umgelagerten Produkte gegenüber dem Abbauprodukt Phenol. Die Bildung der Syntheseprodukte wird vom SF_6-Zusatz nicht beeinflußt. Das Verhalten des Anisolplasmas bei der Zugabe von Schwefelhexafluorid kann mit der elektronenanziehenden Eigenschaft des SF_6 erklärt werden. Diese Eigenschaft des SF_6 setzt die Elektronendichte im Plasma herab und ändert die Energieverteilung der Plasmaelektronen (13),(123). Damit läßt sich der geringere Umsatz und die Änderung der Produktprozentverteilung erklären. Durch Zusatz von SF_6 werden jedoch keine neuen Verbindungen im Anisolplasma gebildet.

Vergleicht man die experimentellen Daten der Plasmareaktion und der Pyrolyse (s. Tabellen Kap. 6.5 E 4 - E 5)des Anisols miteinander, so zeigen sich deutlich Unterschiede in den Ausbeuten, Produkt- und Isotopenzusammensetzungen und in den (bei der Produktbildung) auftretenden Isotopeneffekten. Die größten prozentualen Differenzen (PV%) zwischen Thermolyse und Plasma zeigen sich in einer bei der Pyrolyse verstärkten Bildung des Methans (97,98), Benzaldehyds, Benzylalkohols, Hydroxydiphenylisomeren, Methyldiphenylätherisomeren und des Methylmethoxydiphenyläthers. Hiervon treten im Plasma nur Methan und Benzaldehyd auf, und dies auch nur in Spuren. Dagegen weist das Produktspektrum des Plasmas Verbindungen auf, die ihrerseits in der Pyrolyse nicht erhalten werden: Äthan (70 PV%!)[1], Acetylen,

---

1) Bezogen auf gasförmige Verbindungen.

Hydroxydiphenyläther, Methoxydiphenyläther und Dimethoxydiphenyl. Auch der Deuteriumgehalt einiger in beiden Umsetzungen vorkommender Produkte ist verschieden (z.B. Toluol, Phenol, Kresole). Zu den OH-aciden Verbindungen (Phenole, Kresole, u.a.) ist festzustellen, daß die Pyrolyse-phenole die Deuteriumatome partiell am Sauerstoff enthalten, während die entsprechenden Plasmaprodukte mit H_2O keine Austauschreaktionen eingehen, mithin bei ihnen der Sauerstoff nicht deuteriert ist.

Bereits eingangs wurde darauf hingewiesen, daß das aus der Plasmareaktion zurückgewonnene (deuterierte) Anisol keine auf inter- und intramolekulare Reaktionen hinweisende Komponenten enthält. Dagegen können in allen Pyrolyseversuchen geringe Mengen an intermolekular gebildeten Kreuzprodukten beobachtet werden ($\sim$ 5%).

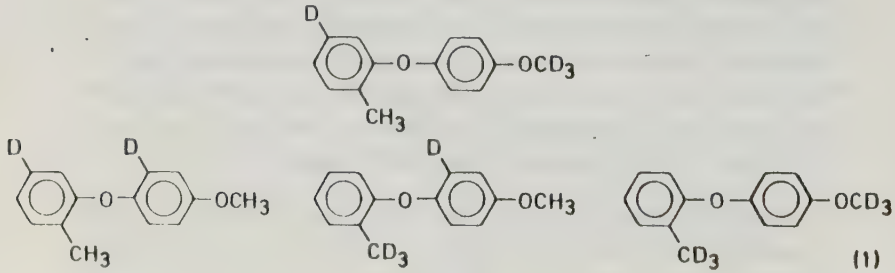
Die Unterschiede in den Ergebnissen der Plasma- und der Pyrolysereaktionen des Anisols legen nahe, daß die reaktiven Spezies im Plasma des Anisols nicht identisch sind mit den produktbildenden Teilchen der Pyrolyse. Dies ergibt sich ebenso aus der folgenden Diskussion einzelner Produkte des Plasmas und der Pyrolyse des Anisols.

2. Syntheseprodukte (Quenchplasma, Pyrolyse)

Beide Produktgemische weisen ein Dimeres (2M-2) auf. Auf Grund ihrer unterschiedlichen Retention im Gaschromatogramm müssen sie verschiedene Strukturen besitzen. Im Dimeren der Thermolyse sind überwiegend nur zwei, vier oder sechs Deuteriumatome eingebaut (Verhältnis MD_2 216 : MD_4 218 : MD_6 220 $\approx$ 1:2:1). Es enthält keine D_7- und D_8-Komponenten.

Das Dimere des Plasmas hingegen weist alle möglichen Deuterierungsgrade zwischen D_0 und D_7 mit deutlicher Bevorzugung von D_1, D_4, D_7 auf (Verhältnis MD_1 215 : MD_4 218 : MD_7 221 $\approx$ 1:2:1).

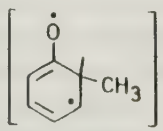
Dem Pyrolyse-Dimeren darf, sofern man nicht eine höhermolekulare Reaktionsordnung oder das Aufbrechen der Phenylringe annehmen will, die Struktur eines o-Methyl-p'-Methoxydiphenyläthers (bzw. p-Methyl-p'methoxydiphenyläther) zugeschrieben werden. Gestützt wird diese Annahme auf die Tatsache, daß sein D-Gehalt eine Dimerisierung über Deuteriumtragende C-Atome ausschließt, und daß das Molekül, ebenso wie sein Plasmaisomeres, keine freien Hydroxylfunktionen besitzt:



(1)

MD_2 216 MD_4 218 MD_6 220

Dieses Molekül könnte durch Dimerisation bzw. Abfangreaktion (mit Anisol) des bei der Kresolbildung intermediär auftretenden Biradikals entstanden sein:

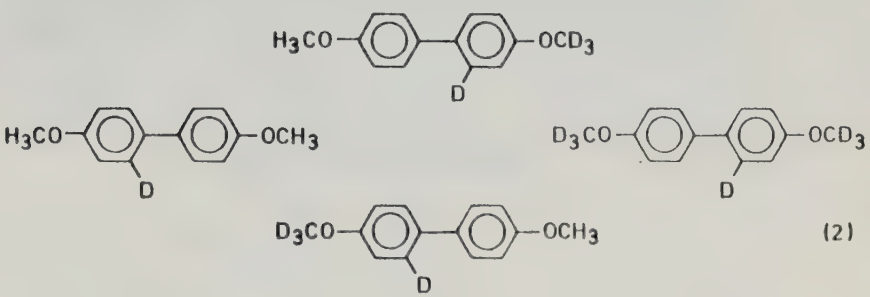


Der Isotopengehalt des Plasmadimeren läßt den Schluß zu, daß ein "Kreuzproduktmolekül" (also ein Molekül mit D_0- bzw. D_4-Gehalt) mit einem Ausgangsmolekül dimerisiert[1] ist,

---

1) Da von mono- und trideuteriertem Anisol ausgegangen wurde, beträgt bei einer bimolekularen Reaktion der minimale bzw. maximale Deuteriumgehalt D_2 bzw. D_6.

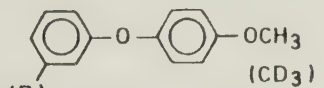
und zwar über Kohlenstoffpositionen, die nicht deuteriert waren. In Frage kommen also nur die o- und p-Positionen des Ringes sowie, sofern eine vorhergehende Umlagerung stattfand, der Sauerstoff:



(2)

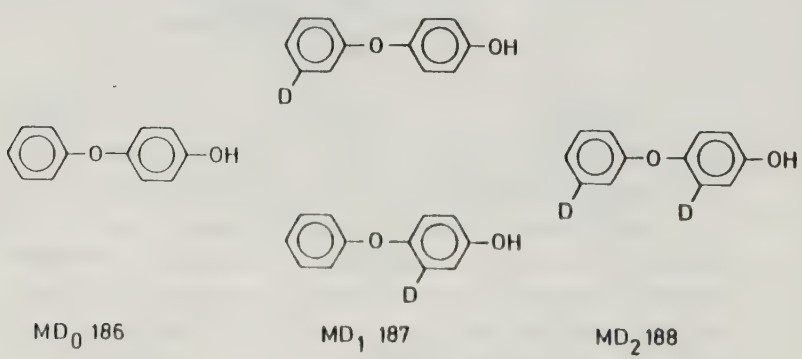
MD_1 215 MD_4 218 MD_7 221

Die sauerstoffumgelagerte Verbindung entspräche der beim Pyrolysedimeren vorgeschlagenen Struktur (s.o. (1)). Auf Grund der Retention im GC kann dem Plasmadimeren mit einiger Vorsicht die Struktur (2) zugeschrieben werden. In der elektrochemischen Oxidation von Anisol wird ebenfalls p,-p'-Dimethoxydiphenyl gefunden (124, 125). Bei den nur im Plasma zu beobachtenden Produkten des Molekulargewichts MH 200 (deuteriert: MD_1-MD_4) darf auf Grund des Fehlens freier OH-Gruppen und charakteristischer $M-CH_3/M-CD_3$-Fragmentierung im MS angenommen werden, daß es sich um isomere Methoxydiphenyläther handelt:



MD_1 - MD_4

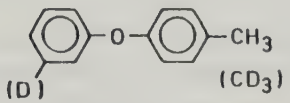
In weitaus höheren Konzentrationen als der Methoxydiphenyläther und auch als das Dimere treten im Plasma zwei isomere Moleküle des Molekulargewichts MH 186 auf (Summe max. 25 PV%). Sie liegen nur un-, einfach- oder zweifach-deuteriert vor (Verhältnis MD_0 186 : MD_1 187 : MD_2 188≈ >1:?:<1). Der Austausch mit H_2O zeigt keinen Effekt, mit D_2O kann je ein Proton gegen D^+ ausgetauscht werden. Das MS ergibt eine bevorzugte Abspaltung von m/e 77^+ bzw. m/e 109^+ aus ihren Molekülionen. Somit handelt es sich um den o-, bzw. p-Hydroxydiphenylätner:



MD_0 186 MD_1 187 MD_2 188

Diese Verbindungen zeigen bezüglich ihres Deuteriumgehaltes und aufgrund der Tatsache, daß ihre OH-Funktionen nicht deuteriert sind, gewisse Parallelen zum noch zu besprechenden (Plasma)-Phenol. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die Hydroxydiphenyläther abgefangene Zwischenprodukte oder Konkurrenzreaktionsprodukte des zum Phenol führenden Reaktionsweges darstellen. Die Produkte tauchen in der Pyrolyse nicht auf.

Verbindungen mit MH 184 treten dagegen nur in der Pyrolyse auf. Es handelt sich um o- und p-Methyldiphenyläther. Die Struktur darf durch die Ergebnisse der Anisol- (→ MH 184), CD_3-Anisol- (→ MD_3 187) und m-D/CD_3-Anisol (1:1)-Pyrolyse (→ MD_1-MD_4) als gesichert angesehen werden:



MD_1 - MD_4

Ebenfalls nur in der Pyrolyse und nicht im Quenchplasma finden sich drei Produkte mit MH 170. Ihre Massenspektren und ihre Reaktionen gegenüber D_2O/H_2O zeigen, daß es sich um Diphenyläther bzw. ortho- und para-Phenylphenol handelt.

Abschließend zur Diskussion dieser Gruppe von Verbindungen der Pyrolyse und des Plasmas sei darauf hingewiesen, daß die vorgeschlagenen Strukturen in Übereinstimmung mit allen vorhandenen Daten und experimentellen Ergebnissen stehen[1]. Dies bedeutet allerdings nicht ihren letztendlichen Strukturbeweis. Dieser ist nur durch Isolierung der einzelnen Verbindungen und deren eingehende Strukturuntersuchung zu führen. Dies ist nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit. Hier soll vielmehr gezeigt werden, ob und in welchem Grad Unterschiede in der Produktpalette und den Isotopengehalten des Plasmas bzw. der Pyrolyse des Anisols bestehen.

---

1) Die Daten (MS, GC, Zahl der OH-Gruppen, D-Gehalt) schließen gewisse Strukturelemente aus.

3. Fragmentprodukte (Quenchplasma, Pyrolyse)

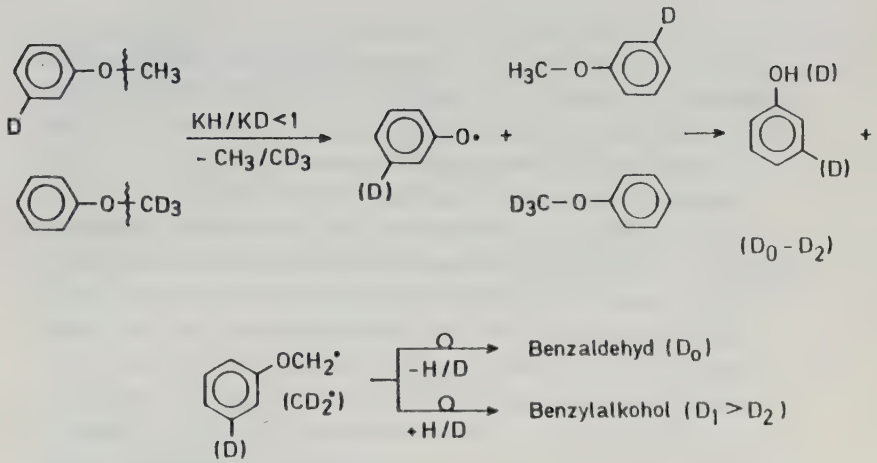
- Phenolbildung

Im Plasma und in der Pyrolyse des Anisols ist das Phenol eines der Hauptreaktionsprodukte.

Die Pyrolyse des m-D/CD_3-Anisol-Isotopengemisches (1:1) führt zu Phenol, das überwiegend als Phenol-d_1 (47%) und Phenol-d_0 (43%) vorliegt.
Daneben existieren aber auch Anteile an Phenol-d_2 (8%) und Spuren an Phenol-d_3 (2%). Beim Austausch einer Probe mit H_2O zeigt sich, daß dabei in gewissem Umfang acide D-Atome substituiert werden können (ca. 20%). Das heißt, im Verlauf der Reaktion gelangen sowohl H- als auch D-Atome an den Sauerstoff[1]. Die Pyrolyse von CD_3-Anisol ergibt ebenfalls Phenol-d_0, -d_1 und -d_2.
Da mehr monodeuteriertes als undeuteriertes Phenol gebildet wird ($k_{C_6H_5OH}/k_{C_6H_4DOH} \sim 0{,}9$) bedeutet dies, daß die Spaltung von m-D-Anisol in m-D-Phenoxy- und Methylradikal gegenüber der O-CD_3-Spaltung im CD_3-Anisol begünstigt ist. Dies steht in Übereinstimmung mit einem zu erwartenden sekundären α-Isotopeneffekt bei konkurrierender M-CH_3/M-CD_3-Fragmentierung. In der Pyrolyse - im Gegensatz zum Plasma (s.u.) - verläuft diese Spaltung in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Bildung des Phenols in der Pyrolyse läßt sich also wie folgt formulieren:

---

1) Evtl. auch in die o-,p-Positionen.



Das Phenoxyradikal abstrahiert Wasserstoff (Deuterium) aus der Seitenkette eines weiteren Anisolmoleküls. Dabei entsteht Ring/Sauerstoff deuteriertes Phenol. In einer weiteren Reaktion lagert sich das Phenoxymethylradikal zum $C_6H_5CH_2O$•Radikal um. Dieses bildet nach Abspaltung von Wasserstoff (Deuterium) Benzaldehyd (> 80%-d_1) oder durch Addition von Wasserstoff (Deuterium) Benzylalkohol (57%-d_1 ,38%-d_2). Die beim Zerfall des Anisolmoleküls entstehenden Methylradikale ergeben, wie von mehreren Autoren (97,98) übereinstimmend festgestellt wurde, durch Abstraktion von Wasserstoffatomen aus dem Ausgangsmaterial das Methan (Hauptprodukt der gasförmigen Verbindung). Die Benzol- und Toluolbildung läßt sich - und dies zeigen die Deuteriumgehalte dieser Verbindungen - auf die bei weiterer Pyrolyse des Phenols entstehenden Phenylradikale zurückführen.

Das Phenol, das bei der Plasmareaktion des m-D/CD_3-Anisol-Gemisches entsteht, liegt hingegen praktisch ausschließlich als Phenol-d_0 (51,6%) und Phenol-d_1 (46,2%) vor. Seine Deuteriumatome lassen sich mit H_2O (H^+) nicht austauschen. Dies beweist, daß weder der Sauerstoff noch die ortho- und para-Positionen des Ringes mit Deuteriumatomen substituiert sind. Es handelt sich also um Phenol und m-D-Phenol. Die Bildung des Phenols muß somit als intermolekularer Prozeß formuliert werden, da bei beiden Molekülen (Phenol und m-D-Phenol) am Sauerstoff nur H-Atome gebunden sind.

Sollte die Entstehung des Phenols im Plasma in Analogie zur Pyrolyse über freie Phenoxyradikale verlaufen, so sollte ebenfalls mehrfach deuteriertes (Sauerstoff und Ring!) Phenol entstehen. Dies wird nicht beobachtet[1]. Daher muß die Phenolbildung im Plasma nach einem grundsätzlich verschiedenen Mechanismus erfolgen (siehe auch Kresolbildung).

Ein weiteres Argument gegen die radikalische Bildung des Phenols im Plasma des Anisols kann dem bei der Phenolbildung auftretenden Isotopeneffekt entnommen werden. Im m-D/CD_3-Anisolplasma wird C_6H_5OH aus CD_3-Anisol und C_6H_4DOH aus dem m-D-Anisol gebildet. Der Isotopeneffekt $k_{C_6H_5OH}/k_{C_6H_4DOH}$ mit einem Wert von 1,1 zeigt, daß die Abspaltung der CH_3/CD_3-Gruppe - im Unterschied zur Pyrolyse - nicht in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion erfolgt. Den IR-Spektren des Anisols und des CD_3-Anisols kann nämlich entnommen werden, daß bei einer Beeinflußung der Reaktion durch die Abspaltung der Methylgruppe ein Isotopeneffekt von $k_H/k_D < 1$ auftreten muß (126). Dies wird

---

1) Siehe hierzu auch die damit übereinstimmenden Ergebnisse von L. Miller et al. (92) bei der CD_3-, m-D-, o-D- und p-D-Anisolplasmolyse.

bei der Bildung des Phenols in der Pyrolyse des markierten Anisols auch gefunden.
Sowohl die Größe des Isotopeneffektes als auch die Tatsache, daß es sich um einen positiven Isotopeneffekt handelt ($k_H/k_D > 1$), zeigen, daß die Deuterierung in der meta-Position des Ringes einen Einfluß auf einen der Reaktionsschritte der Phenolbildung ausübt. Die experimentell bei Ionenreaktionen beobachteten sekundären Isotopeneffekte kerndeuterierter Aromaten liegen in der Größenordnung von 1,1 - 1,3 pro CD-Bindung und stimmen somit gut mit dem gefundenen überein[1].
Im Plasma des Anisols sind also Reaktionen von freien Phenoxyradikalen zu vernachlässigen. Ebenso können freie Methylradikale (s. auch Kresolbildung im Plasma) keine wichtige Rolle einnehmen, da ihre Folgeprodukte wie Methan, Benzaldehyd etc. im Quenchplasma nur in Spuren oder gar nicht vorkommen. Statt dessen bilden sich große Mengen an Äthan (C_2H_6 : $C_2D_3H_3$: $C_2D_6 \approx 1 : 2 : 1$) und seinem Dehydrierungsprodukt Acetylen. Da zur Phenolbildung im Plasma CH_3-Gruppen abgespalten werden müssen, kann dies nur bedeuten, daß das Äthanmolekül direkt abgespalten wird und nicht erst in Form später dimerisierender freier Methylradikale gebildet wird[2]. Dies setzt die intermediäre Existenz eines Komplexes voraus, in dem das Äthan quasi präformiert vorliegt. Ein möglicher Reaktionsmechanismus wird nach der Besprechung der Kresole vorgeschlagen. Vorwegenommen werden darf, daß aufgrund der bisher vorgetragenen experimentellen Ergebnisse eine Reaktion des Anisols im Plasma via (freier) Radikale, so wie sie von L. Miller (92) vorgeschlagen wird, eindeutig auszuschließen ist.

---

1) In aromatischen Systemen sind auf Grund der Mesomerie die Isotopeneffekte weitreichender als bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen (17).

2) Außerdem ist die Hauptreaktion freier Methylradikale die H-Abstraktion und nicht die Dimerisierung zu Äthan (s. dazu(97, 98)).

4. Umlagerungsprodukte (Quenchplasma, Pyrolyse und Elektrochemie)

- Kresolbildung

Aus der Isotopenverteilung des o-Kresols der Pyrolyse (s. Tabelle Kap. 6.5 E-5) läßt sich ein ca. 27%iger intramolekularer Reaktionsanteil nach

$$\frac{M\ 109 + M\ 111}{M\ 108 + M\ 112} \sim 1{,}27$$

berechnen. Doch zwei experimentelle Resultate zeigen, daß dieser intramolekulare Anteil in Wirklichkeit nur durch Überlagerung mehrerer Reaktionswege zustande kommt: a) In der Pyrolyse von CD_3-Anisol entsteht mehrfach deuteriertes o-Kresol (D_0-D_3)b) An der Sauerstoffunktion des Kresols sind zum Teil Deuteriumatome gebunden.

Den Arbeiten von Lossing (127) und von Mulcahy et al. (101, 102) kann man entnehmen, daß die Kresolbildung intermolekular durch Rekombination eines Methylradikals mit einem Phenoxyradikal verläuft. Nach den vorliegenden Ergebnissen sollte diesem Prozeß zum Teil ein H/D-Austausch durch weitere Pyrolyse des Kresols überlagert sein.

Aus diesem Grund lassen sich keine weitergehenden Schlüsse aus den experimentellen Daten ziehen. Festzuhalten bleibt jedoch der wichtige Tatbestand, daß die Hydroxylfunktion des o-Kresols partiell deuteriert ist. Die Umlagerung des Anisols zum Benzylalkohol ist im vorhergegangenen Abschnitt beschreiben worden.

Die Kresole des Plasmas weisen dagegen keine Deuterierung des Sauerstoffs und der o- und p-Kernpositionen auf. Außerdem konnte Miller (92) bei der Plasmolyse

von CD_3-Anisol bzw. von m-D-Anisol zeigen, daß dabei CD_3-Kresol (90% CD_3-C_6H_4OH, 10% CD_2H-C_6H_4OH) bzw. m-D-Kresol (100% meta-Deuterium) gebildet wird[1]. Mithin ist das extensive H/D-Scrambling und die Deuterierung des Sauerstoffs beim Kresol des Plasmas nicht zu beobachten.

Die Kresole der Plasmareaktion besitzen einen Deuteriumgehalt von D=0 bis D=4. Da das Ausgangsmaterial (m-D/CD_3-Anisol (1:1)) einfach bzw. dreifach deuteriert ist, können die Kresole der Masse MD_1 = 109 und MD_3 = 111 theoretisch sowohl inter- und intramolekular entstanden sein. Diejenigen der Masse MD_0 = 108 (MD_2 = 110) und MD_4 = 112 hingegen nur in einer intermolekularen Reaktion. Bildet man das Verhältnis aus:

$$\frac{M\ 109 + M\ 111}{M\ 108 + (M110) + M\ 112} \sim 1,$$ so ergibt

sich bei Einberechnung von MD_2 = 110, daß die Reaktion zu o- und p-Kresol 100% intermolekular abläuft[2]. Ohne MD_2 = 110 ergeben sich intramolekulare Reaktionsanteile von maximal 10%.

Bei der Plasmaumlagerung von CD_3-Anisol zu ortho- und para-CD_3-Kresol wurden 5 - 10% einer D_2-Komponente gefunden (92). Die entsprechende Umsetzung von m-D-Anisol ergibt jedoch kein D_2-Kresol (92). Im vorliegenden Fall beträgt der Anteil an D_2-Kresolen (CD_2H-C_6H_4OH) in etwa 16%. Setzt man voraus, daß bei der Umlagerung des m-D/CD_3-Anisolgemisches zu den o-,p-Kresolen ebenso wie die D_3-Kresolbildung von einer D_2-Komponente begleitet wird, das

---

1) Er beobachtet ebenfalls, daß Phenol und die Kresole am Sauerstoff nicht deuteriert sind.

2) Intramolekulare Reaktionsanteile sollten als Ergebnis einen Quotienten > 1 erzeugen.

D_4-Kresol (CD_3-C_6H_3DOH) in Analogie hierzu ebensoviel einer D_3-Komponenten (CD_2H-C_6H_3DOH) erzeugt, und berechnet das in Tabelle 1 "überlagerte" Isotopenverhältnis der Kresole aufs neue, so ergibt sich:

M 108 : M 109 : M 111 : M 112 = 0,26 : 0,24 : 0,27 : 0,23

Man kann diesem Verhältnis nun entnehmen, daß die Bildung von meta-Deutero-Kresol (M 109) und m-D,CD_3-Kresol (M 112) gegenüber den am Kern undeuterierten Kresolen M 108 und M 111 leicht benachteiligt ist[1]. Der Quotient aus den Intensitäten der kernundeuterierten Kresole zu den metadeuterierten Kresolen beträgt:

$$\frac{M\ 108}{M\ 112} \sim 1{,}1 \qquad \text{und} \qquad \frac{M\ 111}{M\ 109} \sim 1{,}1$$

Es ist also ebenso wie bei der (Plasma)-Phenolbildung ein positiver (sekundärer) kinetischer Isotopeneffekt in der Größenordnung von 1,1 festzustellen.
Die Deuterierung der Alkylgruppen bewirkt hingegen keinen oder doch nur einen sehr schwachen Isotopeneffekt:

$$\frac{M\ 108}{M\ 111} \sim 1 \qquad \text{und} \qquad \frac{M\ 109}{M\ 112} \sim 1$$

Das bedeutet, der kinetische Effekt ist - wie beim Phenol - auf die Deuteriumsubstitution des Phenylringes zurückzuführen.
Mit anderen Worten: nicht die Abspaltung bzw. Umlagerung von CH_3/CD_3 ist geschwindigkeitsbestimmend. Bei der Kresolbildung im Plasma wirkt sich die Deuterierung des Ringes in der Reaktion kinetisch hemmend aus. Die hier beobachtete 100%ige "Kreuzreaktion" bei der Kresolbildung bestätigt die in qualitativen "Kreuzexperimenten" von Suhr und Weiss (90, 91) bei der "Coplasmolyse" von Phenetol mit m-Methylanisol gewonnene Überzeugung, daß die Reaktion überwiegend intermolekular abläuft. Ihre"Kreuzexperimente"

---

1) Für die o-Kresolbildung in der Pyrolyse des Anisols ergibt sich -trotz der erwähnten Einschränkungen - ein umgekehrter Effekt (M 108<M 109).

konnten wegen der sehr unterschiedlichen Wirkung der verschiedenen Substituenten auf die Reaktion nur qualitativ ausgewertet werden (s. hierzu auch (17). Die hier durchgeführte Isotopenmarkierung stellt dagegen den kleinstmöglichen Eingriff in das Reaktionsgeschehen dar und erlaubt somit eine Quantifizierbarkeit der Ergebnisse.

Sowohl die korrigierte (s.o.) als auch die experimentell gefundene Isotopenverteilung zeigen eindeutig, daß die Formulierung der Kresolbildung über einen vom Phenoxoniumion getragenen Kettenmechanismus (90,91) nicht aufrecht erhalten werden kann. Denn wird der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer Reaktion durch Isotopenmarkierung beeinflußt, so muß bei einer Kettenreaktion, in der der Kettenträger immer aufs neue erzeugt wird, nach n-Schritten der auftretende Isotopeneffekt $(IE)^n$ betragen. Da jedoch sowohl Phenol als Endglied der formulierten Kette (also nach n-Schritten) als auch die Kresole, die nach dem ersten Schritt enstehen, denselben Isotopeneffekt aufweisen, muß die Kette aus nur einem Glied bestehen. Folglich handelt es sich nicht um eine Kette mit dem Phenoxoniumion als Kettenüberträger. Zu demselben Resultat gelangen die kinetischen Messungen von Miller (92), der feststellt, daß sowohl die Phenol- als auch die Kresolbildung dieselbe Abhängigkeit vom Ansiolpartialdruck aufweisen (1. Ordnung in Bezug auf Anisol). Gegen die von Suhr et al. vorgeschlagene unimolekulare Entstehung des Phenoxoniumions (90,91) spricht ferner die in der Einführung aufgezeigte geringe $(M-CH_3)$-Fragmentierungstendenz des Anisolions bei Ionisierungsenergien unterhalb von 20 eV. In diesem Energiebereich ist vielmehr die CH_2O-Abspaltung bevorzugt. Sie sollte zu einem (nicht beobachteten) hohen Benzolanteil führen.

Als Kettenträger der Reaktion nicht ausgeschlossen sind Spezies, bei deren Entstehung die Markierung keine Änderung

der Geschwindigkeitskonstanten bewirkt. Hier ist in erster Linie an das Elektron und an Charge-Transfer-Prozesse zu denken. Das heißt, Reaktionen mit diesen Teilchen bzw. Ladungsübertragungen als Kettenüberträger kommen sehr wohl in Frage:

Ionisationsprozesse:

z.B. $\phi OCH_3 + e \longrightarrow \phi OCH_3^{\ddagger} + 2e$

$\phi OH + e \longrightarrow \phi OH^{\ddagger} + 2e$

usw.

Charge-transferprozesse:

z.B $\phi OCH_3^{\ddagger} + \phi OCH_3 \longrightarrow \phi OCH_3 + \phi OCH_3^{\ddagger}$

$\phi OCH_3^{\ddagger} + H_3C-\phi OH \longrightarrow \phi OCH_3 + H_3C-\phi OH^{\ddagger}$

$C_6H_5^{\ddagger} + \phi OCH_3 \longrightarrow C_6H_6 + \phi OCH_3^{\ddagger}$

usw.

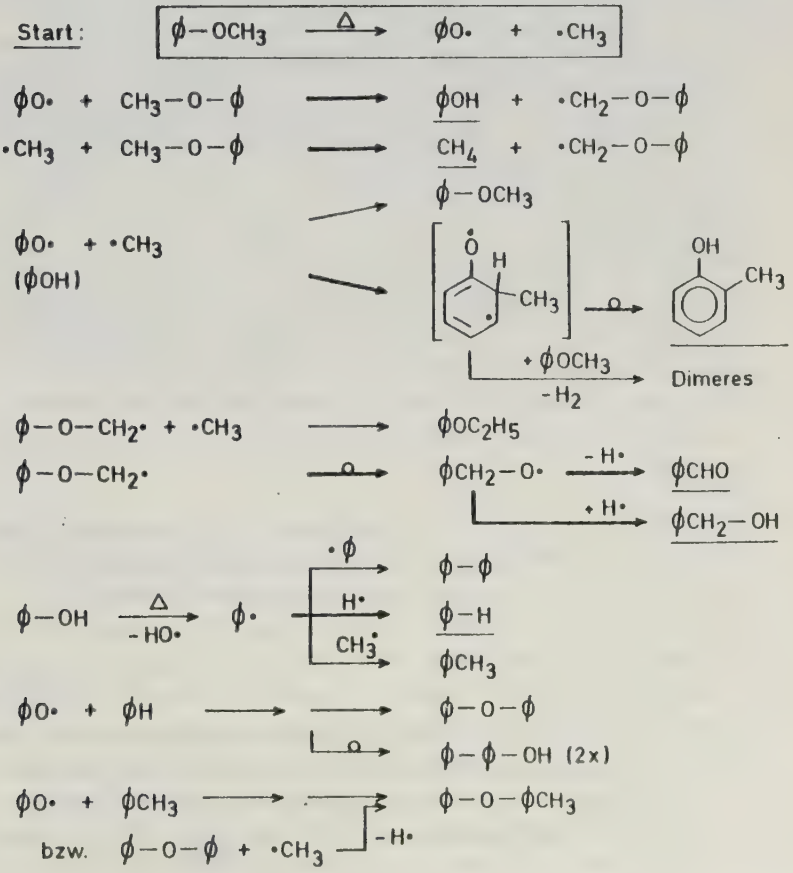
Es wurde auch versucht, das m-D/CD_3-Anisolgemisch photochemisch umzusetzen (s. Kap. 6.5 E-6). Allerdings entstehen begünstigt durch den "Cage-Effekt" bei der Belichtung des Anisols in wässrigem Medium die Kresole überwiegend intramolekular (intermolekularer Anteil ca. 15%). Das "Escape"-Produkt Phenol liegt mehr undeuteriert (86%) als monodeuteriert (14%) vor.
Die photochemische Reaktion des markierten Anisols dürfte durch H/D-Austauschreaktionen (mit dem Lösungsmittel) überlagert sein.

5. Reaktionsmechanismen in der Pyrolyse und im (Quench)-Plasma des Anisols:

Die Ergebnisse des Pyrolyse stimmen gut mit denen von Mulcahy et al. (101, 102, 104, 105)überein. Die Deuterierungsgrade der Produkte bestätigen die von ihm

formulierten Radikalmechanismen via Methyl-, Phenoxy- und Phenoxymethylradikale.
Anhand der diskutierten Ergebnisse läßt sich folgendes Reaktionsschema für die Bildung der Produkte in der Pyrolyse aufstellen:

Radikalreaktionen des Anisols in der Pyrolyse



Als Primärreaktion spaltet sich Anisol in Phenoxy- und Methylradikal. Durch Absättigung der Phenoxyradikale entstehen Phenol und Phenoxymethylradikale. In weiteren Reaktionen ergeben die Phenoxyradikale Diphenyläther bzw. Phenylphenole und Methyldiphenyläther. Die Isotopengehalte der Verbindungen stimmen damit überein.
In einer Nebenreaktion (siehe auch Mulcahy (101)) rekombinieren Methyl- und Phenoxyradikale zum Anisol (~ 5% intermolekularer Anisolanteil). Bevorzugt wird jedoch eine Reaktion, die unter Rekombination über die ortho- und para-Positionen des Ringes abläuft. Aus dem dabei intermediär entstehenden Biradikal wird durch Wasserstoffumlagerung Kresol gebildet. In geringem Maße kann das Radikal von weiteren Anisolmolekülen abgefangen werden, wobei unter Abspaltung von Wasserstoff das Pyrolysedimere gebildet wird.
Vom Methylradikal lassen sich folgende Produkte ableiten: Methan, Phenetol und Toluol. Ebenso wie die Reaktionsprodukte des Phenoxymethylradikals (Benzaldehyd und Benzylalkohol) weisen sich die resultierenden Verbindungen durch charakteristische Deuterierungsgrade aus.
All diesen Reaktionen ist ein mehr oder minder starker H/D-Austausch durch weitere Pyrolyse der Produkte überlagert.

Aufgrund der dargelegten experimentellen Ergebnisse kann die Reaktion des Anisols im Plasma nicht pyrolytischer Natur sein, d.h. die Produktbildung kann nicht mit der Reaktion freier Methyl-, Phenoxy- und Phenoxymethylradikalreaktionen erklärt werden (92). Auch konnte der Kettenmechanismus (90,91) über das Phenoxoniumion ausgeschieden werden. Da die Photochemie des Anisols über Radikale verläuft, können photochemische Prozesse wohl ebenfalls ausgeschlossen werden. In diesem Punkt verbleibt allerdings eine Unsicherheit, da in der Gasphasenphotolyse Solvatationseffekte wegfallen und mit Excimerenbildung zu rechnen ist.

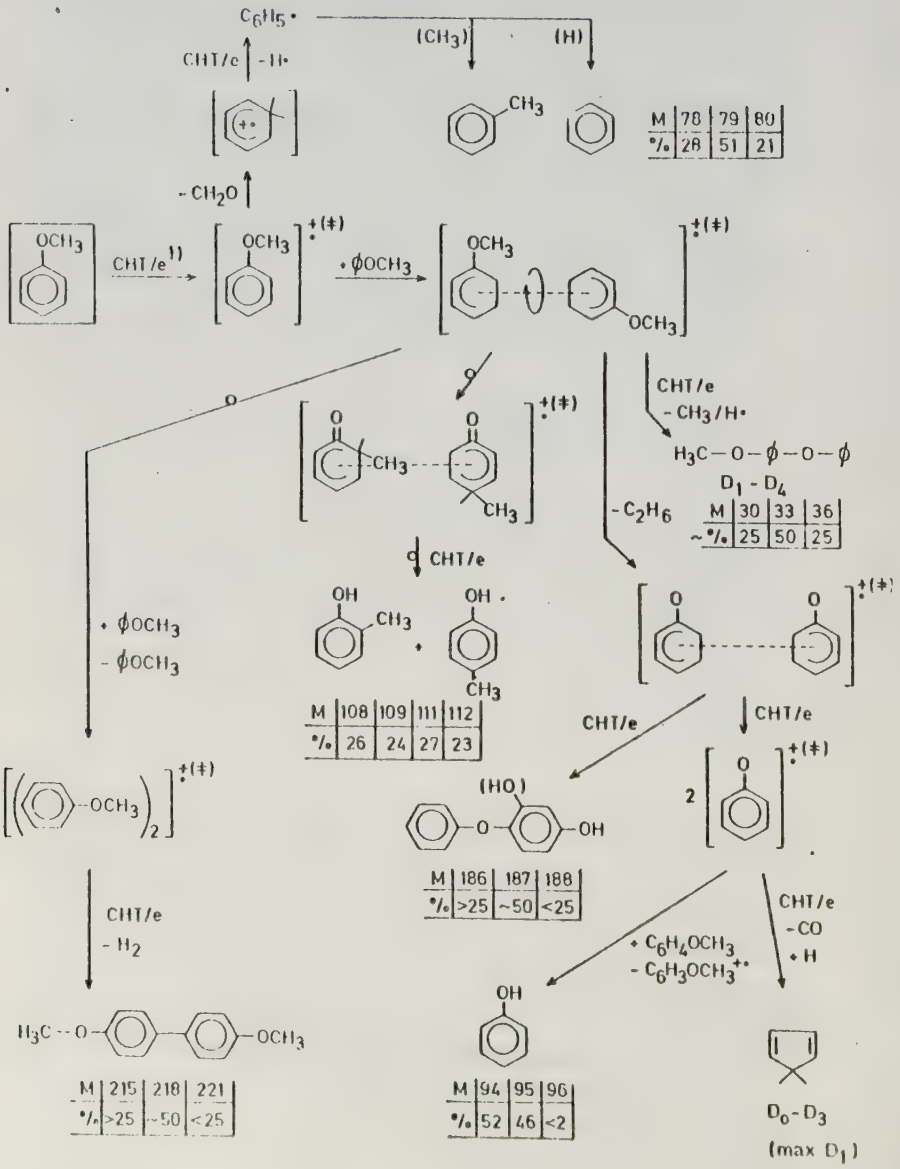
Es darf jedoch angezweifelt werden, ob durch den Übergang von der flüssigen in die Gasphase Radikale aufhören, die entscheidenden Spezies im photochemischen Reaktionsgeschehen des Anisols zu sein.

Im Plasma, und das beweisen die Ergebnisse von Weiss (36, 88) und Miller (92), besitzen das Phenol und die Kresole einen gemeinsamen Vorläufer. Die Deuterierung der Quenchplasmaprodukte legt nahe, daß der Methoxydiphenyläther (MH 200), die Hydroxydiphenyläther (MH 186) und das Äthan ebenfalls von dieser Vorläuferspezies abhängen.
Ein all diesen Verbindungen gemeinsamer Vorläufer kann ein dimeres Kation sein. Von der Hochdruckmassenspektroskopie ist bekannt (128), daß Kationen in der Gasphase leicht zur Solvatation und Fragmentierung neigen.
Analog dazu sollten die im Plasma gebildeten dimeren (oder polymeren) Kationenkomplexe bei Energieüberschuß unter Zerfall zu den beobachteten Produkt- und Isotopenverteilungen führen[1]. Im folgenden Schema sind einige der möglichen Reaktionsschritte des dimeren Ions aufgezeigt:

---

1) In der Hochdruckmassenspektroskopie fragmentieren weniger die Molekülionen sondern überwiegend die dimeren Ionen, d.h. dort werden Syntheseionen nicht durch $(M + F_i)$- sondern in $(2M - F_i)$-Prozessen gebildet.

Ionische Plasmareaktionen des Anisols



1) CHT/e = Charge-transfer-Prozesse oder Elektroneneinfang.

Der formulierte Reaktionsmechanismus steht im Einklang mit den experimentellen Befunden. Er stimmt auch mit der von Miller beobachteten kinetischen Abhängigkeit der Phenol- und Kresolbildung überein, sofern die Dimerisierung nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Daß dies so ist, darauf weisen die fehlenden Isotopeneffekte bei der Abspaltung bzw. Umlagerung der Methylgruppen hin. Das Fehlen einer inter- und einer intramolekularen Komponente im zurückgewonnenen Anisol (nur m-D/CD_3-Anisol) zeigt weiterhin, daß das Dimere sehr schnell verbraucht wird.

Die Reaktion im Plasma läßt sich wie folgt beschreiben: Ionisierte angeregte Anisolmoleküle fragmentieren zu einem sehr geringen Teil unter Abspaltung von CH_2O zu $C_6H_6^{+\cdot}$-Ionen, die in Folgereaktionen zu charakteristisch deuteriertem Benzol und Toluol abreagieren. In der Hauptreaktion geht das Anisolion mit einem weiteren Molekül Anisol zu einem Ionenmolekül-Komplex zusammen. Im Komplex kann die Lage der Moleküle zueinander verschieden sein (Rotation), sodaß bei der folgenden Fragmentierung, mit vor- oder nachgeschaltetem Charge-transfer bzw. Elektroneneinfang, unterschiedlich große Bruchstücke abgespalten werden. Die Stellung der übrigbleibenden beiden Restmoleküle zueinander führt zu den unterschiedlich substituierten Produkten. So entsteht durch stufenweise CH_3/H-Abspaltung Methoxydiphenyläther (MH 200)[1]. Beide Produkte (CH_4, MH 200) werden nur in Spuren gefunden.

---

1) Dieses Produkt läßt sich allerdings auch über die Reaktion eines Phenoxoniumsions (+Anisol) formulieren, da dies zu denselben Deuteriumgehalten führt.

Durch Verlust von Äthan aus dem Ionomeren werden die spezifisch deuterierten Hydroxydiphenyläther gebildet.
In einer Hauptreaktion spaltet sich der intermediär $C_{12}H_{10}O_2^+$-Komplex und nach Charge-Transfer und Abstraktion von Wasserstoff aus den ortho- und para-Positionen eines weiteren Anisolmoleküls entsteht das am Sauerstoff undeuterierte Phenol. Sowohl Äthan, Phenol und die Hydroxydiphenyläther finden sich in guten Ausbeuten und besitzen charakteristische Isotopengehalte.
In einer Nebenreaktion eliminiert das $C_6H_5O^+$-Ions CO und nach Neutralisation und H-Abstraktion entsteht Cyclopentadien.
Die Kresolbildung erfolgt durch intermolekularen Alkylgruppenaustausch im Ionenmolekülkomplex, wobei das energiegünstigere Methylcyclohexadienonion entsteht. Aus diesem werden nach Umlagerung und Ladungsübertragung die Kresole (o/p-Verhältnis ≤ 2) gebildet.
Durch Umkomplexierung eines dimeren Ions, in dem bereits die Methylgruppen gewandert sind, entsteht nach Abspaltung von H_2 und Neutralisation das über Kernpositionen verbundene Dimethoxydiphenyl (siehe auch (130)). Sein Deuteriumgehalt zeigt, daß es in zwei Schritten durch Reaktion mit unterschiedlichen Partnern entstanden sein muß (D_1, D_7!).
Die Kettenträger dieses Reaktionsmodells sind das Elektron bzw. die Charge-transfer-Prozesse der Molekül- und Fragmentionen (siehe Schema).
Einzelne Stufen des Reaktionsgeschehens würden sich auch in Analogie zu den Ioncyclotronresonanz-Untersuchungen von Suhr (131) durch Zusammengehen von Fragmentionen mit Ausgangsmolekülen unter gleichzeitiger Abspaltung von CH_3 bzw. OCH_3 erklären lassen (z.B. MH 186, MH 200). Da aber sowohl der Druck (10^{-5} Torr) als auch die Ionisierungsenergie (ca. 70 eV) in der ICR-Spektroskopie sehr stark von den Plasmabedingungen abweichen, sind diese Ergebnisse nur mit

Einschränkungen auf das Plasma übertragbar. Die hohe Überschußenergie der Ionen verbunden mit der sehr geringen Möglichkeit zur Stoßstabilisierung erzeugt viele Fragmentionen. Daher wird die Chemie im ICR-Spektrometer durch die Reaktionen der Fragmentionen mit neutralen Ausgangsmolekülen bestimmt((M + F)-Prozesse).[1] In der Hochdruckspektroskopie (HMS) (52)hingegen spielt die Fragmentierung des Molekülions wegen der Stoßstabilisierung nur eine sehr untergeordnete Rolle. Hauptreaktion ist dort die Dimerisierung unter anschließender Fragmentierung ((2M - F)-Prozeß). Aufgrund der Druck- und Energieverhältnisse darf das Reaktionsgeschehen im Plasma wohl eher dem der Hochdruckmassenspektroskopie zugeordnet werden.

Zusammenfassend läßt sich eindeutig feststellen, daß die Reaktionen des Anisols im Plasma nicht auf pyrolyseähnliche Radikalreaktionen zurückzuführen sind. Ebenso können mit hoher Wahrscheinlichkeit photochemische Prozesse ausgeschlossen werden. Alle experimentellen Ergebnisse deuten vielmehr darauf hin, daß im Anisol-Quenchplasma in Analogie zur Hochdruckmassenspektroskopie die Reaktionen überwiegend als Ionen-Molekül-Reaktionen beschrieben werden müssen.

---

1) Einzige Reaktion des Molekülions in der ICR-Untersuchung des Anisols ist die Dimerisierung unter Abspaltung von Phenol. Hier zeigen sich gewisse Parallelen zum Plasma, da dabei intermediär ein dimeres Ion gebildet worden sein muß.

ß) Ergebnisse der Umsetzung von Anisol im Argon- und Heliumplasmajet

Es sollte das Reaktionsverhalten von Anisol bei der Umsetzung mit Helium- und Argonmetastables untersucht werden. Der apparative Aufbau und die experimentellen Resultate befinden sich im apparativen bzw. experimentellen Teil dieser Arbeit.
In der Plasmajetapparatur strömt Argon bzw. Helium mit Überdruck in den mit Wasser gekühlten Raum einer Entladungsanordnung. Das Gas wird dort einer Gleichstromentladung ausgesetzt (30 V/6 A bei Argon, 60 - 75 V/4,5 A - 6 A bei Helium) und verläßt die Kammer durch eine enge Venturi-Düse (Innendurchmesser ca. 0,7 mm). Durch starkes Pumpen wird der Überdruck auf 5-8 (Argon) Torr bzw. 10-15 (Helium) Torr reduziert. Bedingt durch den starken Druckabfall ($\Delta P \approx 10^2$ Torr) entsteht ein mit Überschallgeschwindigkeit sich ausbreitender sehr heißer, stark leuchtender Edelgasstrahl. Der Durchmesser des Jetstrahls ist sehr klein (ca. 0,5cm). Beim Auftreffen des Strahls auf ein Eisendrahtnetz beginnt diese stark zu leuchten[1].
Das Reaktionsgefäß besteht aus Quarz und ist so aufgebaut, daß der Reaktionsraum vollständig von flüssigem Stickstoff umgeben ist. Kurz unterhalb (6-7 cm) der Eintrittsstelle des Plasmastrahls in den Reaktionsraum wird durch ein ringförmiges Düsensystem Anisoldampf tangential in den stark leuchtenden Edelgasstrahl eingebracht. An der Durchmischungsstelle beobachtet man einen deutlichen Farbumschlag des Strahls von rotorange nach blau.

---

1) Dem würde in etwa eine Temperatur von ca. 600 - 700° C entsprechen, allerdings müssen auch Reaktionen der Edelgasmetastables berücksichtigt werden.

Die Reaktionsprodukte werden kurz unterhalb der Zumischstelle ausgefroren. In einigen Versuchen ist der Strahl zusätzlich mit Hilfe eines Drahtnetzes thermisch abgekühlt worden. Dies bewirkt neben einem geringerem Umsatz eine Änderung der Produktprozentverteilung. Die Tabellen in Kap. 6.5 E-7 und E-8 zeigen, daß die Produktspektren denen der Pyrolyse - mit Ausnahme des o-Methoxyphenols und seiner Isomeren - ähneln. Sowohl Phenol als auch Benzaldehyd werden in größeren Mengen gebildet. Hinweise auf thermische Prozesse ergeben sich aus den Ergebnissen der Versuche in denen der Edelgasstrahl vor der Reaktionszone abgekühlt wurde. Bei diesen Umsetzungen treten die niedermolekularen Fragmentprodukte (Benzol, Toluol) in geringerem Maße auf.
Inwieweit Metastables des Heliums bzw. des Argons das Reaktionsgeschehen bestimmen, kann nicht sicher festgestellt werden. Da der Strahl jedoch sehr intensiv leuchtet, beim Zumischen des Anisols dieses zu leuchten beginnt, und kurz unterhalb der Zumischstelle die sonst (ohne Anisol) bis auf den Boden des Gefäßes (ca. 20 cm) reichende Leuchterscheinung verschwindet, muß die Anregungsenergie der Edelgasatome ($Ar^{(*)} < 15{,}8$ eV und $He^{(*)} < 24{,}6$ eV) auf das Anisolmolekül übertragen worden sein. Die Energie der Metastables reicht aus, um Anisol zu ionisieren (IP = 8,2 eV). Es könnten im Plasmajet die Überlagerung zweier Effekte vorliegen:

a) thermische Reaktionen durch die hohe Enthalpie des Edelgasstrahls,
b) Penning-Ionisationsreaktionen des Anisols mit Edelgasmetastables mit anschließender Reaktion.

Bemerkenswert an den Plasmajetergebnissen sind die hohen Anteile an o-Methoxyphenol und den Methylhydrochinonen. Diese Verbindungen treten weder in der Pyrolyse noch im Plasma auf[1].
Lediglich in der photochemischen Umsetzung des Anisols konnten Spuren an o-Methoxyphenol erhalten werden.

Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Reaktion des Anisols mit dem Plasmastrahl einer Edelgasentladung eine von der Pyrolyse und vom Plasma unabhängige Energieübertragungsmethode darstellen könnte.

---

1) Anmerkung: In der Plasmajetumsetzung (Ar) des Touols wird die im Plasma und Pyrolyse bevorzugte Bildung des Dibenzyls nicht beobachtet.

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist das Reaktionsverhalten organischer Verbindungen im Plasma von Niederdruck-glimmentladungen untersucht worden.

Dazu ist eine neue apparative Anordnung zum schnellen Abschrecken der Reaktionsgemische von Plasmaentladungen entwickelt worden - die Quenchplasmaapparatur . Damit wurden erstmals eine Reihe neuer bisher nicht zu erhaltender Reaktionsprodukte abgefangen.
Zur weiteren Untersuchung der Plasmavorgänge sind markierte Ausgangssubstanzen und Gemische markierter Verbindungen verwendet worden, da Isotopenmarkierung den kleinstmöglichen Eingriff in das Reaktionsgeschehen bedeutet.
Zum Vergleich wurden die Verbindungen sowie ihre deuterierten Analoga in weiteren Versuchen pyrolytisch, photochemisch und elektrochemisch umgesetzt.
Die aus den verschiedenen Energieübertragungsprozeßen (Plasma, Pyrolyse, Photochemie und Elektrochemie) erhalten experimentellen Daten lassen den Schluß zu, daß im Plasma aromatischer Verbindungen Ionenmolekülreaktionen das Reaktionsgeschehen beherrschen. Daneben verlaufen in wechselndem Umfang monomolekulare Zerfallsreaktionen hochangeregter neutraler Ausgangsmoleküle zu niedermolekularen Verbindungen und Reaktionen von Fragmentbruchstücken mit den Ionen der Ausgangsverbindung.

Untersucht wurden die Plasmareaktionen des Benzols, Cyclooctatetraens, Styrols, Phenylacetylens und des Anisols.

Hauptprodukt der (abgeschreckten)Benzolentladung ist das Biphenyl. Daneben konnten erstmals in relativ guten Ausbeuten drei isomere Dimere des Benzols abgefangen werden. Die Produktbildung läßt sich auf die Ionenmolekülreaktionen des $C_6H_5^+$- und des $C_6H_6^{+\bullet}$-Ions zurückführen.

Im Plasma des Phenylacetylens entstehen überwiegend Benzol, drei isomere $C_{10}H_6$ und sechs isomere Dehydrodimere des Phenylacetylens. Daneben wurden eine Reihe weiterer Syntheseprodukte nachgewiesen. Die Produktbildung erfolgt durch Fragmentierung hochangeregter neutraler Ausgangsmoleküle (Fragmentprodukte) und durch Zerfall bzw. Abfang dimerer Ionenmolekülkomplexe (Syntheseprodukte).

Im Quenchplasma des Anisols werden hauptsächlich Phenol, o- und p-Kresol gebildet. Erstmals konnten größere Anteile an isomeren Hydroxybiphenyläthern erhalten werden. Es wurde nachgewiesen, daß die Produktbildung intermolekular durch Fragmentierung dimerer Ionenmolekülkomplexe erfolgt.

Die Reaktionen von Cyclooctatetraen und Styrol im Quenchplasma ergeben eine Reihe bisher nicht beobachteter Verbindungen mit höherem Molekulargewicht. Die Bildung der Syntheseprodukte wird über ionische Zwischenstufen diskutiert.

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse der Plasmaumsetzungen mit den Resultaten der von Radikalreaktionen beherrschten Pyrolyse und Photochemie zeigt eindeutig, daß das Reaktionsgeschehen im Plasma organischer Verbindungen keine Parallelen mit Pyrolyse- und Photolyseprozeßen aufweist. Demnach können Radikalreaktionen im Plasma der oben aufgeführten Verbindungen keine wesentliche Rolle spielen. Die intermediäre Bildung von Radikalen im Verlauf von Plasmareaktionen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Doch legen die erhaltenen Resultate nahe, daß Radikalreaktionen im Plasma aromatischer Kohlenwasserstoffe nicht mit den wesentlich schnelleren Ionenmolekülreaktionen um die Produktbildung konkurrieren können.

Die vorgestellten Methoden zur Untersuchung der Reaktionsvorgänge in der organischen Plasmachemie erwiesen sich als vorteilhaft. Mit ihnen hat der Plasmachemiker ein ausgezeichnetes Hilfsmittel bei der Feststellung der Reaktions-

abläufe zur Hand. Sowohl die neu auftretenden Reaktionsprodukte beim Abschrecken der Reaktionsgemische als auch die Isotopenzusammensetzungen und Isotopeneffekte bei der Bildung der Produkte ermöglichen tiefergehendere Einblicke in das Reaktionsgeschehen der organischen Plasmachemie. Ergänzende Informationen können durch die Umsetzungen der Verbindungen unter Reaktionsbedingungen die überwiegend über Radikale (Pyrolyse, Photochemie) oder über Ionen (Elektrochemie) verlaufen erhalten werden.

Mit den orientierenden Versuchen an der Plasmajetapparatur konnte eine neue, möglicherweise eigenständige Methode zur Umsetzung organischer Verbindungen vorgestellt werden.

Anhang

5. Apparativer Teil

6. Experimenteller Teil

7. Literaturverzeichnis

5. Apparativer Teil

5.1 Der Hochfrequenzsender

Zur Erzeugung des Plasmas diente ein von G. Kruppa (132)entwickelter Hochfrequenzsender von 13,5 MHz, dessen "Matchbox" mittels einer Kupferspule an die Plasmaapparatur angekoppelt war. Die eingesetzte Leistung ist mit einem Wattmeter (Bird Thruline) bestimmt worden. Es wurde in jedem Fall versucht, den Regelkreis auf minimale Rücklaufleistung abzustimmen.

5.2 Das Plasmaentladungsgefäß

Die Plasmaumsetzungen sind in der bereits beschriebenen Apparatur durchgeführt worden(133). Das doppelwandige Gefäß wurde so thermostatisiert, daß die Ausgangsmaterialien mit einer Destillationsgeschwindigkeit von ca. 0,01 mMol/sec durch das Plasmavolumen gelangten. Etwa 20 cm unterhalb der Entladungszone wurden die Reaktionsprodukte zusammen mit nichtumgesetztem Ausgangsmaterial bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (-196° C) ausgefroren und nach dem Auftauen der Kühlfalle der gaschromatographischen Analyse zugeführt.

5.3 Handhabung der Quenchplasmaanordnung

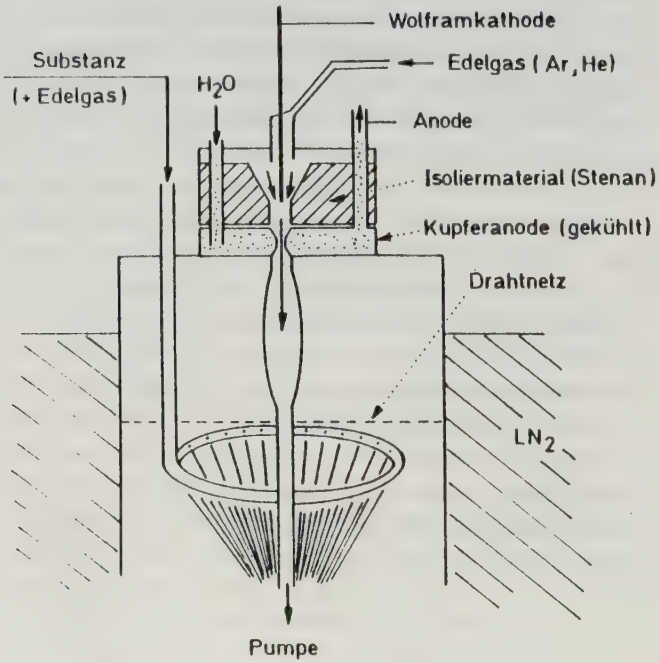
Der apparative Aufbau des Quenchplasmaentladungsgefäßes ist bereits im Kapitel 2 beschrieben worden. Hier soll die Handhabung der Apparatur erläutert werden.
Bei der Verwendung der Vorratsgefäße A und B wurde die Substanz nach dem Einfüllen mit flüssigem Stickstoff

ausgefroren und die gesamte Anlage längere Zeit mit einer Vorpumpe bei $\leq 10^{-2}$ Torr evakuiert. Danach wurde der Hahn zur Pumpe geschlossen, die HF-Entladung gezündet, flüssiger Stickstoff in den Kühlmantel des Entladungsgefäßes eingefüllt, das Vorratsgefäß mit einem Heizbad schnell auf die gewünschte Temperatur gebracht und die Substanz ins Plasma destilliert. Als Startpunkt des Versuches wurde der Moment der Zündung des Plasmas genommen. In den meisten Versuchen ist nur die Pumpwirkung der Kühlfläche ausgenutzt worden. Bis zu Leistungen von ca. 60 - 100 W war die rücklaufende Leistung auf 0 W abstimmbar. Bei höheren Leistungen - bei denen schon rein optisch das Brennverhalten der Substanzen anders als bei niedrigen Leistungen war - wurde auf minimale Rücklaufleistung (ca. 10 - 50 W) abgestimmt. Nach Ende der Reaktion wurde das Vorratsgefäß mit heißem Wasser aufgetaut und somit alle bei $\sim 10^{-2}$ Torr und ca. 60° C flüchtigen bzw. flüssigen Substanzen im Vorratsgefäß gesammelt. Durch Wägen vor und nach dem Versuch wurde der im Spulenbereich verbleibende Polymerenanteil bestimmt. Die Reaktionsdauer ist mit einer Stoppuhr ($\pm$ 10 sec.) bestimmt worden. Sie ließ sich sehr genau ermitteln, da nach dem restlosen Verdampfen der Substanz die Plasmaflamme sofort bis in das Vorratsgefäß (A und B) hinein durchschlug.
Das thermostatisierbare Vorratsgefäß C besitzt ein 3 - 4 cm in die Kühlzone hineinragendes beheiztes Rohr, das am Ende mit einem durchbohrten (0,8 mm) Teflonstopfen versehen ist. Die Bohrung des Stopfens und der Rohrdurchmesser des beheizten Rohres ist so gewählt, daß das Plasma nur außerhalb der Verdampfungsvorrichtung brennen kann. Dadurch ist gewährleistet, daß die gesamte Substanz durch die Plasmazone hindurch muß und nicht, wie bei den Anordnungen A und B vermutet werden kann, ein Teil der Substanz vor Erreichen der Plasmazone am

Rande der Entladungszone ausgefroren wird. Im Fall des Benzols konnten bei Verwendung der drei verschiedenen Vorratsgefäße keine wesentlichen Unterschiede in Bezug auf die Bildung flüchtiger Produkte beobachtet werden. Da im Vorratsgefäß C die Substanz vor dem Versuch nicht ausgefroren werden kann, wurden die im Gefäß verbleibenden Restgase folgendermaßen abgepumpt:
Nach dem Einfüllen der Substanz und Thermostatisierung des Vorratskolbens wurde flüssiger Stickstoff in das Entladungsgefäß gefüllt. Anschließend wurde die Vorpumpe eingeschaltet und die Luft abgesaugt. Sobald im Reaktionsgefäß ein Druck von etwa 5 Torr erreicht war, wurde der Sender in Betrieb genommen. Nach weiteren 20 sec. herrschte im Reaktionsgefäß ein Druck von $<10^{-2}$ Torr. Danach wurde der Hahn zur Vorpumpe geschlossen und die Destillation allein durch die Kryowirkung des gekühlten Entladungsgefäßes bewirkt. Nach Beendigung des Versuches und dem Auftauen der Anlage wurden die Produkte und Gase im angeschlossenen Auffanggefäß durch Kondensation mit flüssigem Stickstoff gesammelt und der Hahn zwischen Apparatur und Auffanggefäß geschlossen. Ein Septum am Auffanggefäß ermöglichte Head-Space und Flüssigkeitsanalysen des Produktgemisches. Die Apparatur ist in der letzten Zeit modifiziert worden (Kühlfinger statt Kühlfläche).

5.4 Die Plasmajetapparatur

Die folgende Skizze zeigt schematisch den apparativen Aufbau der He- und Ar-Plasmajetanordnung[1]:



---

1) Leihgabe der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrttechnik (DFVLR), der an dieser Stelle recht herzlich für ihre Unterstützung gedankt sei.

Die Beschreibung der Funktion erfolgt im Kapitel 3-E

Allgemeine Versuchsbedingungen:

$P_{Edelgas}$: 5 - 15 Torr

Anisol wurde mit Helium oder Argon als Trägergas zugemischt

Saugleistung der Pumpenkombination[1]:

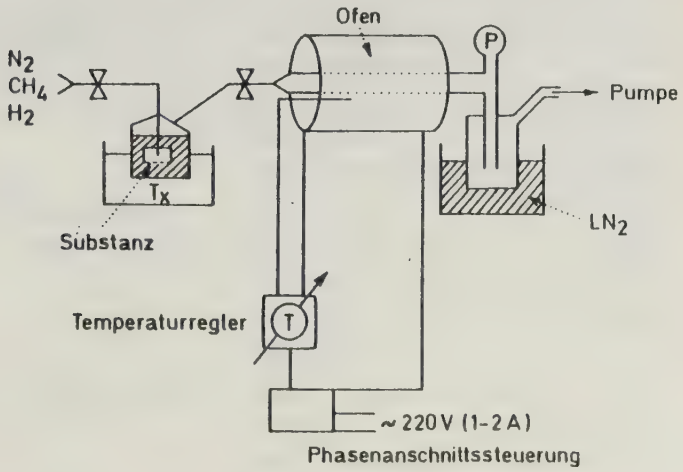
ca. 125 m^3/h

$U_{Kathode/Anode}$: 30 - 75 V (Gleichspannung)

I : 4,5 - 6 A

5.5 Die Pyrolyseapparatur

Die Benzol- und Anisolpyrolysen sind in folgender experimenteller Anordnung vorgenommen worden:



1) Pumpenkombination bestehend aus: A 30/ET-125 der Fa. Leybold.

Das Trägergas (N_2 oder CH_4 oder H_2) wurde durch die thermostatisierte Vorlage mit Hilfe einer feinporigen Fritte durchgeperlt. Das mit Substanz angereicherte Gas ist dann in einen Muffelofen geleitet worden, wo es auf einer Länge von 20 cm in einem Quarzrohr (Innendurchmesser 1,6 cm) pyrolysiert wurde. Das Verhältnis von Volumen zur Oberfläche der beheizten Quarzrohrzone betrug 0,37 cm. Nach Verlassen der Heizzone wurden die Produkte sowie nicht umgesetzte Ausgangssubstanz in etwa 50 cm Entfernung in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle ausgefroren. Die Heizung des Ofens erfolgte über eine Phasenanschnittsteuerung, der ein Temperaturregler vorgeschaltet war (Fehler $\pm 15^{\circ}$ C). Durch Änderung der Trägergasgeschwindigkeit sowie der Temperatur der Vorlage konnte die Kontaktzeit der Substanz variiert werden.

6. Experimenteller Teil

6.1 Vorbemerkungen

Im experimentellen Teil sind die Herkunft der verwendeten Chemikalien, die Darstellung der markierten Ausgangssubstanzen, Allgemeines zur Analyse der Produkte der Reaktionen des Kap. 3: A - E, sowie die Versuchsbedingungen der Reaktionen der Kap. 3: A - E aufgeführt. Die Analytik der einzelnen Umsetzungen A - E ist jeweils getrennt dargestellt. Ferner sind - sofern dies nicht bereits bei der Angabe der experimentellen Ergebnisse in dem Kapitel 3 : A - E vorgenommen wurde - die experimentellen Resultate der Umsetzungen der Verbindungen tabellarisch aufgenommen.

6.2 Chemikalien, Bezugsquellenangaben

Benzol-h_6	:	Uvasol-Reagenz der Fa. Merck (GC min. 99,7%)
Benzol-d_6	:	Uvasol-Reagenz der Fa. Merck (GC min. 99,7%) Deuterierungsgrad min. 99,5%-d_6
Cycloocta-tetraen	:	der Fa. EGA (GC min. 97 - 99%) Zusätzliche Reinigung durch zweifache Destillation über Schwefel bei 760 Torr
Phenylacetylen	:	GC ca. 99% d. Fa. EGA Zusätzliche Reinigung durch zweifache Destillation bei 760 Torr
Anisol	:	GC min. 99% d. Fa. EGA Zusätzliche Reinigung durch zweifache Destillation über KOH bei 760 Torr

m-Bromanisol	:	GC min. 99% der Fa. EGA
Dimethylsulfat-d_6:		GC min. 99% der Fa. Roth KG Deuteriumgehalt 99%-d_6
D_2O	:	der Fa. Roth KG Deuteriumgehalt 99,7%-d_2
NaH-Dispersion:		(60 - 80% in Öl) d. Fa. Fluka

6.3 Darstellung der markierten Ausgangssubstanzen

6.3.1 Phenylacetylen-d_1:(Austauschreaktion)

Die H/D-Austauschreaktion wurde bei Raumtemperatur in getrocknetem Äther als Lösungsmittel vorgenommen. Die Reaktionslösung ist fortlaufend mit gereinigtem Stickstoff gespült worden. Zur Erzielung eines möglichst vollständigen H/D-Austausches ist die Glasapparatur vor der Reaktion mehrmals mit D_2O ausgespült worden. Im ersten Reaktionsschritt ist mit Phenylacetylen und NaH (Öl-Dispersion) Natriumphenylacetylid dargestellt worden. Behandlung des Salzes mit D_2O führte zu Phenylacetylen-d_1 mit einem Deuteriumanteil in der Seitenkette von ca. 87%. Im zweiten Reaktionsschritt konnte - nach Entfernung des Äthers - Phenylacetylen-d_1 durch Behandlung mit D_2O und trockenem CaO (24-stündiges Rühren in einem geschlossenen Gefäß) bis auf ca. 96% -d_1 angereichert werden. Nach Entfernung des D_2O (mit Na_2SO_4) und zweifacher Destillation bei Normaldruck wurde Phenylacetylen in einer Reinheit von 99,6% (GC) erhalten. Im folgenden Schema ist die Reaktionsfolge dargestellt:

$C_6H_5 - C_2H$ + NaH-Dispersion $\longrightarrow$ $C_6H_5-C_2^{\ominus}\ Na^{\oplus}$ + $H_2\uparrow$

$C_6H_5 - C_2^{\ominus}\ Na^{\oplus}$ + D_2O (99,9%-D_2) $\longrightarrow$ $C_6H_5 - C_2D$ + NaOD
(ca. 87% d_1)

$C_6H_5 - C_2D$ + CaO (trocken!) + $D_2O \rightleftharpoons$ $C_6H_5 - C_2D$
(ca. 87%-d_1) (95,7 $\pm$ 0,1%-d_1 nach ^{1}H-NMR)

Ansatz: 0,15 Mol

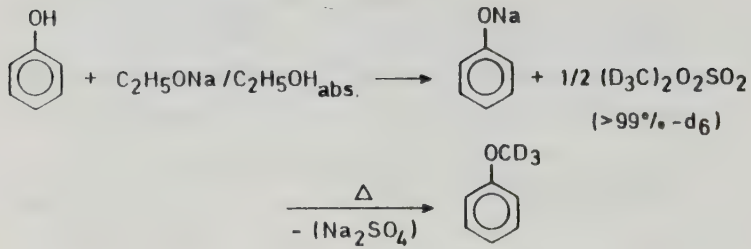
Ausbeute Phenylacetylen-d_1: 70% d. Th.

Reinheit Phenylacetylen-d_1: 99,6% (GC)

Isotopengehalt : 4%-d_0, 96%-d_1, 0%-d_2 (nach MS)

6.3.2 CD_3-Anisol: (Williamson-Äthersynthese)

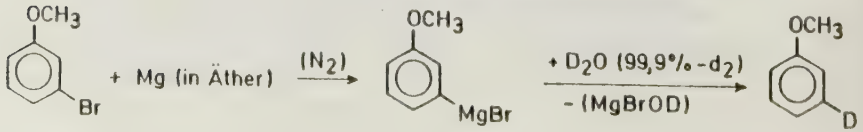
Ausgehend von Phenol und Na-Äthylat in abs. Äthanol als Lösungsmittel ist Na-phenolat dargestellt worden. Dieses ist mit Dimethylsulfat-d_6 veräthert worden (Williamson-Äthersynthese). Die Umsetzung erfolgte nach der Arbeitsvorschrift des "Organikums" (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 10. Auflage, Seite 222). Nach Ausäthern, Trocknen und zweifacher Destillation bei Normaldruck wurde CD_3-Anisol mit einer Reinheit von ca. 95% (GC) erhalten. Massenspektroskopisch ergab sich ein D_3-Einbau von $\geq$ 99%. Das ^{1}H-NMR dieser Verbindung zeigte weniger als 0,5% Alkylprotonen an. Im folgenden Schema ist der Reaktionsablauf dargestellt:



Ansatz: 0,09 Mol
Ausbeute: ca. 10% d. Th.
Reinheit: CD_3-Anisol ~95% (GC)
Deuterierungsgrad: ≥ 99%-d_3 (nach MS)

6.3.3 m-D-Anisol: (über Grignardreagenz)

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte - ausgehend von m-Br-Anisol - nach der Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Grignardreagenzien ("Organikum", VEB Verlag der Wissenschaften, 10. Auflage, Seite 551). Die Reaktion erfolgt in abs. Äther als Lösungsmittel. Die Reaktionslösung ist fortwährend mit gereinigtem Stickstoff gespült worden. Das Grignardreagenz CH_3-C_6H_4-Mg-Br ist sodann mit D_2O zersetzt worden. Nach Abziehen des Äthers, Trocknen und zweifacher Destillation bei Normaldruck wurde m-D-Anisol in einer Reinheit von ≥ 97% (GC) erhalten. Das Massenspektrum der Substanz zeigte einen 98%igen Einbau des Deuteriumatoms an. Das Schema gibt die Reaktionsfolge wieder:



Ansatz: 0,14 Mol
Ausbeute: 75% d. Th.
Reinheit: m-D-Anisol ≥ 97% (GC)
Deuterierungsgrad: 2%-d_0, 98%-d_1 (nach MS)

6.4 Allgemeines zur Analyse der Produkte der Reaktionen A - E (Kap. 3):

Die Produktprozentverteilung wurde überwiegend durch Flächenbestimmung (Höhe x Halbwertsbreite)vorgenommen, da zu Beginn der Arbeit kein Integrator zur Verfügung stand. Es erfolgte keine weitere stoffspezifische Korrektur. Die Produktkomponenten der Umsetzung mit den deuterierten Verbindungen sind mit einem Integrator der Fa. Hewlett Packard (HP - 3385 A) bestimmt worden. Die Aufnahme der Gaschromatogramme erfolgte mit einem Gaschromatographen der Fa. Hewlett Packard (HP-5750) mit FI-Detektor.

Massenspektren: GC/MS: GC/MS-Kombinationen der Fa. Varian; MAT 111, 70 eV Ionisierungsenergie und MAT 112, 11 eV Ionisierungsenergie. Direkteinlaß: Auf MAT 711 bei einer Probentiegeltemperatur von 20° C, Ionisierungsenergien von 10, 11, 12 , 15 und 70 eV.

^{1}H-NMR: Varian EM 360 und A 60, Bruker WP 60, Lösungsmittel CCl_4, TMS als innerer Standard.

^{13}C-NMR: Bruker HFX 90-18 - Multikernspektrometer; TMS als innerer Standard in $CDCl_3$; Spektrenakkumulation und Fourier-Transformation erfolgten mit der Akkumulations- und FT-Einheit B-NC 12 der Fa. Bruker.

6.5 Versuchsbedingungen der Reaktionen A - E (Kap. 3):

A Benzol

A 1. Quenchplasma des Benzols bzw. des C_6H_6/C_6D_6 (1:1)

Zahl der Versuche: 15 (davon 2 x C_6H_6/C_6D_6)
Leistung : 20 W (Rücklauf 0 W) - 130 W (10 - 50 W Rück.)
Durchsatz : 0,001 - 0,08 mMol/sec.
Druck(oberhalb d. Kühlfläche) : $\leq 10^{-2}$ Torr
Versuchsdauer : 5 - 50 Minuten

A 2. Benzolplasma (normal)

Zahl der Versuche: 1
Leistung : ca. 80 - 100 W (Rücklauf 0 W)
Durchsatz : 0,02 mMol/sec.
Druck(oberhalb d. Kühlfläche) : $\leq 10^{-2}$ Torr

Der apparative Aufbau entsprach weitgehend dem des Quenchplasmas. Einzige Änderung war, daß sich die Entladungszone zwischen der Vorlage A und dem Kühlgefäß - und nicht in Höhe des Kühlgefäßes - befand. Der Abstand zwischen dem Kühlgefaß und der Vorlage betrug etwa 5 cm.

A 3. Quenchplasma von $C_6D_6 + H_2$

Zahl der Versuche: 2
Leistung :a) 110/b) 120 W (Rücklauf 0 W)
Durchsatz :a) 0,04 / 0,09 mMol/sec. Benzol/H_2
b) 0,02 / 0,06 mMol/sec. Benzol/H_2
Druck : P_{H_2} :a) 2,5/b) 0,7 - 3 Torr

A 4. Pyrolyse C_6H_6/C_6D_6 (1:1)

Zahl der Versuche:		2
Temperatur des Ofens	:	1050° C
Durchsatz	:	0,08 mMol/sec.
Druck	:	~ 3 Torr

A 5. Photochemische Umsetzung C_6H_6/C_6D_6 (54,5 : 45,5)

Zahl der Versuche:		1
Temperatur der QS-Küvette (1mm)	:	~ 60°C
Menge	:	~ 370 µ ltr.
Belichtungszeit	:	12 h (ohne Filter)
Belichtungslampe	:	150 W Xe-Hochdrucklampe (Hanovia)
Abstand Lampe - Küvette	:	ca 5 cm
Biphenylausbeute	:	ca 3%

A 6. Elektrochemische Umsetzung C_6H_6/C_6D_6 (< 53: > 47)

Zahl der Versuche:		1
Elektrolysedauer	:	5 Minuten
Elektrolysespannung:		2,75 V (Pt-Folie vs. SCE)
Elektrolysestrom	:	700 - 1000 mA
Elektrolysebedingungen	:	20 mMol C_6H_6/C_6D_6 in 60 ml hochgereinigtem Acetonitril
Leitsalz	:	Tetra-tert.-butylammoniumfluoroborat
Biphenylausbeute	:	ca 1%

Die Versuchsergebnisse der TeileA1. -A6. sind im Teil: Experimentelle Ergebnisse Kap. 3-A enthalten.

Analyse Teil A:(Benzol)

Die Produktgemische sind auf folgenden gepackten GC-Stahlsäulen (innerer Durchmesser = 2 mm) getrennt und auf ihre Zusammensetzung hin analysiert worden (Zuspritzen authentischer Proben bzw. GC/MS (Varian MAT 711)):

Flüss. Phase	Füllmaterial feste Phase	Länge (m) Stahlsäule	Temperatur u. Temperatur-programm
OV-17 (10%ig)	Chromosorb W80/100	4	40 - 280°C a 15°/min
Apiezon-L (10%ig)	Chromosorb W80/100	4 7	30 - 280°C a 10°/min
XE-60 (10%ig)	Chromosorb W80/100	4 2	40 - 220°C a 10°/min
---	GSC - 120/ Al_2O_3 (Gasanalyse)	2	30 - 350°C a 20°/min

In Vorversuchen konnte eindeutig geklärt werden, daß weder das Säulenmaterial der verwendeten GC-Säulen noch die Glaswand des Reaktionsgefäßes H/D-Austausch der aciden H- bzw. D-Atome des Produktgemisches bewirkt. Das Isotopenverhältnis der eingesetzten C_6H_6/C_6D_6-Ausgangsgemische ist auf einem Massenspektrometer der Fa. Varian(MAT 711) erhalten worden. Durch Summation über 10 - 15 Spektren konnten statistische Schwankungen herausgemittelt werden. Die Ionisierungsenergie betrug 10 - 12 eV. Bei dieser Energie traten keine Fragmentierungen auf.

Die H/D-Austauschreaktionen der Plasmaprodukte der C_6H_6/C_6D_6-Versuche zur Feststellung der Zahl der aciden H's bzw. D's erfolgten durch:

a) D gegen H: 50 µltr. H_2O + Spur KOH mit 10 µltr. Produktgemisch, 2 mal ausgeschüttelt.

b) H gegen D: 50 µltr. D_2O (99,9%-d_2) + Spur CaO mit 10 µltr. Produktgemisch, 2 mal ausgeschüttelt.

Die für die Korrektur der "Molpeakspektren" der Verbindungen um ^{13}C, M-H (D), M-H_2 (D_2) und H/D-Isotopenfaktoren notwenigen Daten wurden zum Teil der Literatur bzw. den Massenspektren der undeuterierten Produkte entnommen und eingerechnet. Die "Molpeakspektren" der in allen Umsetzungsarten gebildeten Biphenyle wurden nach Abdampfen des überschüssigen Benzols auf einem Massenspektrometer (MAT 711) bei 11 eV Ionisierungsenergie und einer Probentiegeltemperatur von 20° C aufgenommen. Bei dieser Ionisierungsenergie ist keine Fragmentierung des Biphenyls mehr festzustellen, sodaß lediglich eine ^{13}C-Korrektur vorgenommen werden mußte. Durch Mittelwertbildung bei jeweils 10 - 15 Massenspektren konnten statistische Schwankungen eliminiert werden.

B Cyclooctatetraen (Quenchplasma)

Zahl der Versuche: 4
Leistung : 20, 70, 90, 100 W (Rücklauf 0 W)
Durchsatz : 0,025 - 0,05 mMol/sec.
Druck(oberhalb d. Kühlfläche) : $\leq 10^{-2}$ Torr
Heizbadtemperatur: 20° C
Versuchsergebnisse siehe Tabelle Kap. 3-B

C Styrol (Quenchplasma)

Zahl der Versuche: 7
Leistung : 10, 20, 50, 80, < 120, 120, > 130 W
(Rücklauf max. 10 W)
Durchsatz : 0,03 - 0,12 mMol/sec.
Druck(oberhalb d.
Kühlfläche) : $\leq 10^{-2}$ Torr
Heizbadtemperatur: 20^{o} C
Versuchsergebnisse siehe Tabelle Kap. 3-C

D Phenylacetylen-d_1-(Quenchplasma)-Phenylacetylen-h_1

Zahl der Versuche:	2	2
Leistung :	75/ 100 W (Rücklauf 0/8W)	70/ 100 W (Rücklauf 0 W)
Durchsatz :	0,085 mMol/sec.	0,098 mMol/sec.
Druck(oberhalb d. Kühlfläche) :	$\leq 10^{-2}$ Torr	
Heizbadtemperatur:	20^{o} C	

Phenylacetylen-d_1 (normale Entladung)

Zahl der Versuche: 1
Leistung : 75 W (Rücklauf 0 W)
Durchsatz : ca. 0,07 mMol/sec.
Heizbadtemperatur: 20^{o} C
Versuchergebnisse siehe Tabelle Kap. 3-D

Analyse der Teile: B, C, D (Cyclooctatetraen, Styrol, Phenylacetylen)

a) Hochsiedende Produkte:

GC/MS auf OV 17, 10%ig, Chromosorb W 80/100 mesh, Stahlsäule (Länge 2 m, Innendurchmesser 2 mm)

GC-Bedingungen: Flow = 12 ml He/Min.
Temp.= 40 - 220° C mit 10°/Min.

b) Tiefsiedende Produkte:

GC/MS auf Apiezon L, 10%ig, Chromosorb W 80/100 mesh, Stahlsäule (Länge 4 m , Innendurchmesser 2 mm)

GC-Bedingungen: Flow = 12 ml He/Min.
Temp.= 40 (100)° - 250° C mit 8°/Min.

Die H/D- bzw. D/H-Austauschprozedur bei Phenylacetylen-d_1 erfolgte analog zu der der C_6H_6/C_6D_6-Gemische (s. Benzol-analyse).

E Anisol

E1. Quenchplasma-Anisol

Zahl der Versuche:		4 + (1)
Leistung	:	10, 20, 30, 100 W + (80 W + SF_6)
Durchsatz	:	0,02 - 0,04 mMol/sec.
Druck(oberhalb d. Kühlfläche)	:	$\leq 10^{-2}$ Torr
Heizbadtemperatur:		15° C

Leistungsabhängigkeit und Produktbildung im Anisolquenchplasma:

Produktprozent (%)

Leistung (W)	Umsatz (%)	Benzol/ M 80	Phenol	o-Kresol	p-Kresol	M186[1]	M186[2]	M200[3] (2x)	M214[4] (2x)
10	11	<0,1	56	9,6	6	5	20,5	3	Spur
20	13	0,5	64	14	7	3	6	3	3
30	20	7	38	27	15	3	10	Spur	Spur
80[5]	11	0,2	25	35	24	4	11,6	Spur	0,3
100	50	0,3	33	30	23	4	9	Spur	1

1) M186 = p-Hydroxydiphenyläther
2) M186 = o-Hydroxydiphenyläther
3) M200 = isomere Methoxydiphenyläther (zwei)
4) M214 = isomere Dimere des Anisols (eines ist das p,p'-Dimethoxydiphenyl)
5) Bei diesem Versuch wurde SF_6 zugesetzt

E 2. Quenchplasma m-D-Anisol/CD_3-Anisol (1:1)

Zahl der Versuche: 1
Leistung : 90 W (Rücklauf 0 W)
Durchsatz : ≥0,015 mMol/sec.
Druck(oberhalb d. Kühlfläche) : $\leq 10^{-2}$ Torr
Heizbadtemperatur: 15° C
Experimentelle Ergebnisse siehe Tabelle 1, Kap. 3-E

E 4. Anisolplasma (normal) und m-D/CD_3-Anisol (1:1)

Zahl der Versuche: 4
Leistung : 10, 20, 40, 100 W
Durchsatz : ca. 0,01 - 0,03 mMol/sec.
Druck : ca. 3 Torr
Heizbadtemperatur: 15° C

Leistungsabhängigkeit und Produktbildung im Anisolplasma:

Produktprozent (%)

Leistung (W)	Umsatz (%)	Benzol	Phenol	o-Kresol	p-Kresol	M186[1)]	M186[2)]	M200[3)]	M214
10	16	12	41	33	14	0	0	0	0
20	30	13	40	32	15	0	0	0	0
40	42	10	44	29	17	0,4	0	0	0
100	ca70[+)]	3	48	23	17	3	5	0	0

[+)] in diesem Versuch entstand viel Polymer, daher konnte der Umsatz nur abgeschätzt werden.

1), 2), 3), 4) s. o. (E-1)

Anmerkung:

Die Isotopenzusammensetzungen und Isotopeneffekte bei den Produkten des m-D/CD_3-Anisolplasmas (normal) sind bis auf geringe Abweichungen ($\pm$ 5%) identisch mit denen die bei den Anisolquenchplasmaprodukten auftreten.

E4. Gasphasenpyrolyse des Anisols

Zahl der Versuche: 7

Vers.-Nr.		1	2	3	4	5	6	7
Temp.	(°C)	550	550	600	600	600	700	700
Druck (Trägergas)	(Torr)	5(N_2)	17,5 (N_2)	6(N_2)	17,6 (N_2)	5,3 (CH_4)	5,8 (N_2)	5,4 (CH_4)
Trägergas-Durchsatz	(Nl/h)	~10	~110	~3	~110	~10	~10	~10
Anisol-Durchsatz	(Mol/h)	0,06	0,03	0,005	0,02	0,015	0,01	0,01
Verweilzeit im Ofenvolumen	(sec)	~0,1	~0,03	~0,3	~0,03	~0,1	~0,1	~0,1

In der Gasphasenpyrolyse werden nur Spuren an Polymeren gefunden.

Die folgende Tabelle gibt die in der Pyrolyse erzielten Umsätze sowie die Produktprozente der entstandenen Verbindungen an:

		Produktprozente (%)							
Vers.-Nr.	Ums. (%)	Rest	Benzol	Toluol	Benzaldeh.	Benzylalkohol	Phenol	o-Kresol	p-Kresol
1	0,1	-	13	-	Spur	-	52	19	16
2	0,6	8	8	-	19	-	43	13	8
3	3	3	8	1	15	1	46	17	9
4	6	5	6	1	17	4	55	9	2
5	4	2	9	1	14	(?)	45	15	13
6	38	12	7	2	5	6	43	17	8
7	44	14	13	3	4	6	41	13	6

Anmerkung

Mit zunehmender Pyrolysetemperatur traten vermehrt niedrigsiedende Abbauprodukte auf. Auch konnten hier erstmals Xylenole, drei isomere Diphenyläther und drei Isomere des Methyldiphenyläthers erhalten werden.

E 5. Gasphasenpyrolyse m-D-Anisol/CD_3-Anisol (1:1)

Zahl der Versuche:	2	
Temperatur des Ofens	:	460° C
Durchsatz	:	ca. 0,001 mMol/sec.
Umsatz	:	ca. 16 %

Diese beiden Pyrolysen erfolgten, wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen, in einem evakuierten abgeschmolzenen Pyrex-Rohr (ϕ_i = 3 mm, Länge ca. 10 cm). Dabei ist die Substanz mit dem angegebenen Durchsatz (0,001 mMol/sec.) durch einen kleinen Muffelofen hindurchdestilliert worden. Am anderen Ende des Rohrs sind die Produkte sowie nichtumgesetzte Ausgangsverbindung mit Hilfe von flüssigem Stickstoff ausgefroren worden.

Die folgende Tabelle gibt den Deuteriumgehalt gefundener Produkte der m-D/CD_3-Anisolpyrolyse wieder:

Produkt	HD / DH austauschbar	Korrigierte Deuteriumgehalte (%) D_0	D_1	D_2	D_3	D_4
Benzol	nein	28	58	11	≤3	0
Toluol	nein	D_0 - D_4 Max. bei D_1 und D_3				
Phenol	ja	43	47	≥8	≤2	0
Benzaldehyd	nein	<15	>80	≤5	0	0
Benzylalkohol[1]	n.b.	~0	57	38	<5	0
o-Kresol	ja	23	26	≥7	26	18
Biphenyl	nein	14	42	34	10	0
Diphenyl-äther	nein	≤27	~40	≥27	~6	0
o-Phenyl-phenol	ja	≤27	~40	≥27	~6	0
p-Phenyl-phenol	ja	≤27	~40	≥27	~6	0
MH 184[2] (2x)	nein	D_1 - D_4 wenig D_0 (D_5 ?)				
MH 214[3]	nein	D_2 : D_4 : D_6 ≈ 1 : 2 : 1				

n.b. = nicht beobachtet

1) Im ersten Versuch konnten nur sehr geringe Mengen an Benzylalkohol erhalten werden. Die hier angegebene Deuteriumverteilung des Benzylalkohols bezieht sich auf den zweiten Versuch.

2) MH 184: o-,p-Methyldiphenyläther

3) MH 214: o-Methyl-p'-methoxydiphenyläther

Anmerkungen:

1. Im zurückgewonnenen deuterierten Anisolgemisch ist ein leichtes intermolekulares H/D-Scrambling festzustellen (~ 5%).
2. Sowohl Phenol, die Kresole wie die übrigen OH-aciden Verbindungen zeigen mit H_2O als auch mit D_2O Austausch der Protonen (Gegensatz zu Quenchplasmaprodukten).
3. Aus der Isotopenverteilung des o-Kresols errechnet sich ein Isotopeneffekt von ca. 1,03 (M 109/M 111). Die Deuteriumverteilung zeigt rein rechnerisch einen ca. 20%igen intramolekularen Anteil. Die Pyrolyse von CD_3-Anisol weist jedoch (es entsteht Kresol D_0 - D_3!) darauf hin, daß im Verlauf der Radikalreaktionen ein erheblicher intermolekularer H/D-Austausch bei der Produktbildung stattfinden muß.

E6. Photochemische Umsetzung des Anisols

Zahl der Versuche:	3	
Menge	:	0,12 Mol/l
Lösungsmittel	:	H_2O (150 ml)
Lampe	:	450 W Hanovia-Tauchlampe (Mitteldruck)
Belichtungszeit	:	je 8,5 h (Quarzapparatur)
Abstand Lampe - Reaktionsgefäß	:	~ 2 cm
Aufarbeitung	:	Extraktion der wässrigen Phase mit Äther (+KOH), Trocknen der Ätherphase, Einengen des Volumens

Photochemie des Anisols, Produktprozentverteilung:

1 = Belichtung ohne Filter, ständiges Rühren.
2 = Belichtung ohne Filter, Entfernung von Sauerstoff durch fortlaufende Stickstoffspülung.
3 = Belichtung mit Pyrex-Filter (Kante bei ca. 290 nm), ständiges Rühren.

Produktprozente (%)

Vers.-Nr.	Umsatz (%)	Rest[1]	Phenol	o-Kresol	p,m-Kresol
1[2]	~ 3	9	41	31	18
2	~ 1,5	64	30	5	1
3	≤ 0,5	≤ 0,5	0	0	0

1) Die restlichen Produkte wurden nicht identifiziert. Die meisten besitzen einen niedrigeren Siedepunkt als Anisol.

2) Hier traten zusätzlich 2% o-Methoxyphenol auf.

Anmerkung:

Die photochemische Umsetzung des m-D/CD_3-Anisolgemisches mit einer 30 W-Lampe erbrachte bei ca. 3,5% Umsatz als Hauptprodukte Phenol und die Kresole. Phenol lag undeuteriert (86%) und monodeuteriert (14%) vor. Die Kresole weisen nur einen sehr geringen Anteil an "Kreuzprodukten" (M 108/112) in der Größenordnung von max. 15% auf. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß diese Produkte zum Teil mit dem Lösungsmittel (H_2O) Austauschreaktionen eingegangen sein könnten.

E 7. Argon Plasmajet + Anisol

Die angegebenen Versuchsbedingungen sind Mittelwerte aus 6 Versuchen. Davon sind drei Experimente mit zusätzlicher thermischer Kühlung des Argonstrahles mit Hilfe eines Drahtnetzes durchgeführt worden.

Druck des Arbeitgases (Argon): 1,5 - 2 Torr
Anisol wurde mit Argon als Trägergas zugemischt.

Durchsatz Anisol: ca. 0,01 - 0,02 mMol/sec.
Spannung : ~ 30 V (Gleichspannung)
Strom : ~ 6 A
Umsatz : Ar + Anisol ohne zusätzliche Kühlung: 13 %
Ar + Anisol mit Kühlung: 10%

Die Argonplasmajetversuche mit Anisol ergaben folgende Produkte (Mittelwert jeweils aller Versuche).
Prozentprodukte (%)

M (MG)	Substanz	ohne	mit
78	Benzol	17	2
92	Toluol	19	2
94	Phenol	11	28
106	Benzaldehyd	12	37
108	o-Kresol	2	4
108	p,m-Kresol	1	2
124	o-Methoxyphenol	3	10
124 (2x)	Methylhydrochinone	-	6
Rest		(35)	(9)

Die fehlenden Prozente verteilen sich auf:

M = 44, 64, 64, 74, 102 (Phenylacetylen), 104 (Styrol), 106 (Äthylbenzol), 116 (Inden), 118 (Benzofuran), 122 (Phenetol), 122 (Methylanisol), 124, 132 (2-Methylbenzofuran), 132 (3x), 134.
Produkte mit höheren Massen wurden nicht gefunden.

E 8. Heliumplasmajet + Anisol

Angegeben ist der Mittelwert aus insgesamt 9 Versuchen. Ebenso wie beim Argonplasmajet wurden einige Versuche mit zusätzlicher Kühlung des He-Strahles durchgeführt.

Druck des Arbeitsgases (Helium): 10 - 15 Torr
Anisol wurde mit Helium als Trägergas zugemischt.

Durchsatz Anisol: 0,01 - 0,04 mMol/sec.
Spannung : 60 - 75 V (**Gleichspannung**)
Strom : 4,5 - 6 A
Umsatz : Helium + Anisol ohne zusätzliche Kühlung: 6%
Helium + Anisol mit Kühlung: 3%

Produktverteilung Heliumjetversuche (Mittelwert jeweils aller Versuche). Produktprozente (%)

M (MG)	Substanz	ohne	mit
78	Benzol	<< 1	3
92	Toluol	6	3
94	Phenol	26	22
106	Benzaldehyd	3	1
108	o-Kresol	2	3
108	p,m-Kresol	1	2
122	Phenetol	6	3
124	o-Methoxyphenol	21	11
124 (2x)	Methylhydrochinone	16	18
Rest		(18)	(34)

Im Gegensatz zu den Argonjetversuchen fanden sich weder Styrol noch Phenylacetylen und nur Spuren an Äthylbenzol. Die fehlenden Prozente verteilen sich auf: M = 140 (?), 140 (?) und einer Vielzahl von Produkten mit einem Molekulargewicht MG > 140, die aber wegen ihrer geringen Konzentration nicht identifiziert wurden.

Analyse Teil E:(Anisol)

Die Anisolproduktgemische sind auf folgenden gepackten Stahlsäulen (ϕ_i = 2mm) getrennt und auf ihre Zusammensetzung hin analysiert worden. (Zuspritzen authentischer Proben, GC/MS und H_2O/D_2O-Austausch):

Flüss. Phase	Trägermaterial	Länge (m)	Temperaturprogramm (^oC/min)
OV-17 (10%)	Chromosorb W 80/100	1,1	110 - 220 a 10^o/min
XE-60 (10%)	Chromosorb W 80/100	2	40 - 220° a 10^o/min
	GSC-120/Al_2O_3 (Gasanalyse)	2	30 - 350° a 20^o/min
Emulphor ON 870 (Kapillarsäule)	253	25	123 - 180° a 3^o/min

Die Feststellung des Isotopenverhältnisses der eingesetzten m-D/CD_3-Anisolgemische sowie die Analyse der Produktgemische des Quenchplasmas, Normalplasmas, Pyrolyse und der Photolyse erfolgte in Analogie zu den Untersuchungen der deuterierten Benzolplasmaprodukte. Einzig die Isotopenzusammensetzungen der Kresole und des Phenols sind nochmals mittels kapillarchromatographischer Trennung des Anisolproduktgemisches auf einer

GC/MS-Kombination (Varian MAT 112) ermittelt worden. Dazu ist die Ionisierungsenergie des Massenspektrometers so weit herabgesetzt worden, daß keine Fragmentierung der Molekülionen mehr festzustellen war (~ 11 eV). Während des Gaschromatogramms wurde beim Durchgang der jeweiligen Verbindung durch die Ionisierungsquelle des Massenspektrometers alle 0,3 sec ein Massenspektrum im Bereich der Molekülionen ("Molpeakspektren") aufgenommen (ca. 35 Stück pro Verbindung).
Da auf der Kapillarsäule eine partielle Auftrennung der verschieden markierten Anteile ein und derselben Verbindung zu beobachten ist, wurde zuerst das Peakmaximum der jeweiligen Verbindung beim Durchgang durch das Massenspektrometer ermittelt.
Das Peakmaximum einer Substanz beim Durchgang durch die Ionisationskammer des Massenspektrometers ist identisch mit dem Maximum des Totalionenstrom. Daher wurde durch Bildung der Quersumme aller Intensitäten eines jeden Massenspektrums und Vergleich des dabei erhaltenen Wertes mit den Werten der Quersummen der übrigen Massenspektren der Verbindung das Totalionenmaximum errechnet. Durch Addition der einzelnen korrespondierenden Molekülionenintensitäten aus jeweils 15 - beidseitig vom Peakmaximum liegenden - Massenspektren sind die - von der partiellen Isotopenauftrennung unabhängigen - einzelnen Molekülionenintensitäten der Verbindung berechnet worden. Nach Korrektur der einzelnen Molekülionenintensitäten um ^{13}C (7,7% bei den Kresolen, 6,6% beim Phenol) sind sie zur Berechnung der Isotopeneffekte bei der Bildung des jeweiligen Produktes zueinander ins Verhältnis gesetzt worden. Diese Rechnung ist zweimal durchgeführt worden. Die Abweichungen voneinander sind gering ($\leq$ 5%).

7. Literaturverzeichnis

1) L.W. Sieck, R. Gorden, Inter.J.of Mass Spectr. and Ion Phys., 19, 269 (1976).
2) H. Schlüter, Zeitschr. f. Naturforsch. 18a, 439 (1963).
3) H.v. Engel,"Ionized Gases", Oxford, Clarendon Press 1965.
4) M. Venugopalan, "Reactions under Plasma Conditions", Wiley-Interscience 1971.
   Siehe auch: "Das Atom", Autorenkollektiv , VEB Verlag Leipzig 1970.
5) R.J. Campbell, J.Chem.Education 45, 156 (1968).
6) E.R. Thornton et al. J.A.C.S. 97, 1865 (1975).
7) J.H. Futrell, M.R. Arshadi, J. Phys. Chem. 78, 1482 (1974).
8) H. Wincel, Int. J. of Mass Spectr. and Ion Phys., 9, 267 (1972).
9) M. Kempfle, M. Stockburger, Zeitschr. f. Naturforsch. 21a, 1394 (1968).
10) F. Lahmani, R. Srinivasan, Chem. Phys. Lett. 42, 111 (1976).
11) E. Kay, J.W. Coburn, G. Kruppa, LeVide, 183, 89 (1976).
12) M. Stockburger, M. Kempfle, Ber. Bunsenges. 72, 151 (1968).
13) R.N. Schindler, K.G. Mothes, Ber. Bunsenges. 75, 938 (1971).
14) M.M. Shahin, Electrical Discharge Plasma, Kap. V in M. Venugopalan: "Reactions under Plasma Conditions", Wiley-Interscience 1971.
15) K.J. Laidler,"Reaktionskinetik I," BI-Hochschultaschenbücher 1970.
16) J.L. Beauchamp, Chem. Phys. Lett. 35, 35 (1975).
17) C.J. Collins, N.S. Bowman,"Isotope Effects in Chemical Reaktions", ACS Monograph 167, Van Nostrand Reinhold Acad. Press. N.Y. 1971.
18) M. Berthelot, Bull. Soc. chim. France, 6, 272 (1866).
19) G.M. Badger, J. Novotny, J. Chem. Soc. 3400 (1961).
20) M.S. Shvartsberg, Russian Chem. Rev. 29, 662 (1960) und dort zit. Lit.

21) D. Bryce-Smith, J.Chem. Soc. Chem. Commun. 457 (1973).
22) K.E. Wilzbach, L. Kaplan, J.A.C.S. 90, 1085 (1968).
23) D. Bryce-Smith, Tetrahedron 32, 1309 (1976).
24) J.K. Foote, J.A.C.S. 88, 3698 (1966).
25) S. Gordon, J. Phys. Chem. 62, 60 (1968).
26) T. Gäumann, Helv. Chim. Acta 52, 764 (1969).
27) S. Gordon, Discus. Faraday Soc. 12, 88 (1952).
28) R.R. Hentz, J. Phys. Chem. 72, 1027 (1968).
29) F.P. Sargent, J. Chem. Phys. 67, 1793 (1977).
30) T. Osa, J.A.C.S. 91, 3994 (1969).
31) B.W. Brooks, R.M. Sambrook, J. appl. Chem. Biotechnol. 22, 9 (1972).
32) J.K. Stille, R.L. Sung, J.v. Kooi, J. Org. Chem. 30, 3116 (1965).
33) H. Schüler, Zeitschrift f. Naturf. 16a, 57 (1960).
34) A. Streitwieser, H.R. Ward, J.A.C.S. 85, 539 (1963).
35) D.D. Neiswender in "Chem.Reactions in Electr. Discharges", Adv. in Chem. Ser. 80, 239, 338, 297, Amer. Chem. Soc., Washington (1969).
36) R.I. Weiss, Dissertation Tübingen 1971.
37) M. Duval, Theoret,A., J. Electrochem. Soc. 122, 581 (1975).
38) R. Weisbeck, Chemie Ingenieur Technik, 43, 721 (1971).
39) H. Schüler, Zeitschr. f. Naturforsch. 15a, 308 (1960).
40) R. Massot, A. Cornu,"Compilation of Mass Spectral Data", Heyden and Son, France 1966.
41) J.H. Beynon, J.E. Corn, W.E. Baitinger, R.M. Caprioli, R.A. Benkeser, Org. Mass. Spectr. 3, 1371 (1970).
42) R. Magno, J.G. Adler, Thin solid Films, 42, 237 (1977).
43) U. Künzel, Diplomarbeit 1975 Tübingen.
44) L. Melander,"Isotopeneffects on reaction rates", The Ronald Press Comp., N.Y. 1960.
45) K. Aoyagi, H. Yoshinori, I. Masahiro, H. Koichiro, S. Junkichi, Bull. Chem. Soc. Jap. 49, 2033 (1976).
46) J.R. Reeher, D. Gerald, Flesh and Harry J. Svec., Org. Mass. Spectr. 11, 154 (1976).
47) O. Osberghaus, H. Genzel, Zeitschr. f. Naturforsch. 22a, 331 (1967).

48) D. Beck, Disc. Faraday Soc. 36, 56 (1964).
49) W. Schönfeld, Org. Mass. Spectr. 10, 321 (1975).
50) H. Schüler, Spectrochim. Acta 6, 288 (1954).
51) P. Gaspar,S. Maurizio, M.D. Sefcik, J.M.S. Henis, J.A.C.S. 99, 5583 (1977).
52) F. Zocchi, A. Giardini-Guidoni, Trans. Faraday Soc. 64, 2342 (1968).
53) R.P. Clow, S. Wexler, J.A.C.S. 90, 3940 (1968).
54) M. Stockburger, M. Kempfle, Zeitschr. f. Naturforsch. 21a, 1394 (1966).
55) B.G. Reuben, C. Lifshitz, J. Chem. Phys. 50, 951 (1969).
56) S. Safe, J. Chem. Soc. (B), 962 (1971).
57) M.L. Gross, D.H. Russell, S. Bronczyk, J.A.C.S. 99, 3603 (1977).
58) T.O. Tiernan, E.G. Jones, A.K. Bhattacharya, Inter. J. of Mass Spectr. and Ion Phys. 17, 147 (1975).
59) A.M. Braun, Org. Mass Spectr. 3, 1479 (1970).
60) J.A.D. Stockdale, J. Chem. Phys. 58, 3881 (1973).
61) G.V. Anicich, M.T. Bowers, J.A.C.S. 96, 1279 (1974).
62) S. Wexler, G. Pobo, J. Phys. Chem. 74, 257 (1970). und J.A.C.S. 91, 7233 (1969).
63) F.H. Field, W.F. Libby, J.A.C.S. 91, 2839 (1969).
64) A. Henglein, Zeitschr. f. Naturforsch. 17a, 37 (1962).
65) F.H. Field, W.F. Libby, J.A.C.S. 89, 6035 (1967).
66) F.H. Field, M. Meot-Ner, Chem. Phys. Lett. 44, 484 (1976).
67) A. Henglein, Zeitschr. f. Naturforsch. 17a, 44 (1962).
68) L.W. Sieck, R. Gorden, Inter. J. of Mass Spectr. and Ion Phys. 19, 269 (1976).
69) S. Takamutu, K. Jseda, H. Sakurai, J.A.C.S. 93, 2420 (1971) und dort zit. Lit. ibid. 100, 2474 (1978).
70) Fa. Merck: "Lösungsmittel für die Spektroskopie".
71) J.H. Beynon, Bertrand M., R.G. Cooks, Org. Mass. Spectr. 7, 193 (1973).
72) H. Schüler, Zeitschrift f. Naturforsch. 6a, 460 (1951).
73) B. Ward, Proc. Roy. Soc. London A 287, 457 (1965).
74) M. Jones, L.O. Schwab, J.A.C.S. 90, 6549 (1968).

75) G. Rosskamp, Dissertation Tübingen 1972.
76) I. Tanaka, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Section, 75, 212 (1954).
77) G. Schröder, "Cyclooctatetraen", Verlag Chemie 1965.
78) R.C. Dunbar, J.A.C.S. 100, 2283 (1978).
79) C.L. Wilkins, M.L. Gross, J.A.C.S. 93, 895 (1971).
80) G.M. Badger, S.D. Jolad, T.M. Spotswood, Austr. J. Chem. 19, 65 (1966).
81) J.G. Calvert, J.N. Pitts," Photochemistry", John Wiley and Sons, N.Y. 1967.
82) F. Cracco, A.J. Arvia, M. Dole, J. Phys. Chem. 37, 2449 (1962).
83) H. Sulz, Zulassungsarbeit Tübingen 1976.
84) H. Suhr, Zeitschr. f. Naturforsch. 23b, 1559 (1968).
85) eigene unveröffentliche Ergebnisse.
86) eigene unveröffentliche Ergebnisse.
87) L.L. Miller, T. Meguru, J.A.C.S. 99, 5832 (1977).
88) R.I. Weiss, Diplomarbeit Tübingen 1968.
89) L.L. Miller, private Mitteilung (1977).
90) H. Suhr, R.I. Weiss, Zeitschr. f. Naturforsch. 25 (B), 41 (1970).
91) H. Suhr, R.I. Weiss, Liebigs Ann. Chem. 760, 127 (1972).
92) L.L. Miller, T. Meguru, J.A.C.S. 100, 4201 (1978).
93) Peter Spence and Sons Ltd. Brit. 600, 839 (1948), CA: 42 P 7334f.
94) J.H. Young, Brit. 1.239.761 (1971), CA: 75, P 88308p
95) R. Perez-Ossorio, An. Quim 70, 648 (1974), CA: 82, 3900x
96) G.D. Kharlampovich, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 18, 71 (1975). CA: 82, 124966g.
97) R.D. Obolentsev, J. Gen. Chem. 16, 1459 (1946).
98) N.M. Nazarowa, Izvest. Akad. Nauk. SSSR Otdel. Khim Nauk 1, 102 (1949). CA: 43, 5758i
99) F.P. Lossing, I.P. Fisher, T.F. Palmer, J.A.C.S., 86, 2741 (1964).

100) S. Paul, M.H. Back, Cand. J. Chem. 53, 3330 (1975).
101) M.F.R. Mulcahy, D.J. Williams, Nature 199, 761 (1963).
102) M.F.R. Mulcahy, D.J. Williams, Austr. J. Chem. 18,20(1965).
103) N.M. Nazarowa, Izvest.Akad.Nauk SSSR Otdel Khim Nauk, 1, 198 (1949). CA: 44, 1441f.
104) M.F.R. Mulcahy, B.G. Tucker, D.J. Williams, J.R. Wilmhurst, Austr. J. Chem. 20, 1155 (1967).
105) M.F.R. Mulcahy, B.G. Tucker, D.J. Williams, J.R. Wilmhurst, J.C.S. Chem. Commun. 609, (1965).
106) F. Bayrakceken, METU J. Pure and Appl. Sci. 9, 51 (1976).
107) H.J. Joschek,L.I. Grossweiner, Zeitschr. f. Naturforsch. 24 (B), 562 (1969).
108) G. Porter, Proc. Roy. Soc. London A, 230, 399 (1955).
109) G. Porter, Trans. Faraday Soc., London 51, 1469 (1955).
110) J.P. Homer in Lit. 81) Seite 107 - 108.
111) J.J. Houser, C. Mao-Chin, J.C.S. Chem. Commun. 1447, (1970).
112) J.J. Houser, C. Mao-Chin, J. Org. Chem. 39, 1387 (1974).
113) H.R. Waespe, Heimgartner, H., H. Schmid, H.J. Hansen, H. Paul, H. Fischer, Angew. Chem. 85, 669 (1973) und Helv. Chim. Acta 61, 401 (1978).
114) R. Bausch, H.-P. Schuchmann, C.v. Sonntag, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 418 (1976).
115) H.J. Timpe, H.-J. Friedrich, R. Dietrich, J. Böckelmann, I. Friedel, Z. Chem. (Leipzig), 18, 25, (1978).
116) J.S. Shannon, M.J. Lacey, C.G. MacDonald, Org. Mass Spectr. 5, 1391 (1971).
117) C.S. Barnes, J.L. Occolowitz, Austr. J. Chem. 16, 219 (1963).
118) A.G. Harrison, F. Meyer, Cand. J. Chem. 42, 2008 (1964).
119) P. Brown, Org. Mass Spectr. 4, 519 (1970).
120) F.H. Field, J.L. Franklin, "Electron Impact Phenomena" Acad. Press. N.Y. 1970.
121) D. Howe, H. Williams, J.A.C.S. 91, 7137 (1969).
122) K. Levsen, "Fundamental Aspects of Organic Mass Spectroscopy", Progress in MS, Vol. 4, Verlag Chemie 1978.

123) G. Jansen, W. Staib, G. Kruppa, U. Schücker, H. Suhr, Berichte Bunsenges. 78, 440 (1974).
124) O.C. Musgrave, Chem. Rev. 69, 499 (1969).
125) J. Holeman, K. Sehested, J. phys. Chem. 80, 1642 (1976).
126) M.T. Forel, C. Garrigou-Lagrange, J. Gemin, M.L. Josien, J. Chim. Phys. 60, 1047 (1963).
127) F.P. Lossing, R.F. Pottie, J.A.C.S. 85, 269 (1963).
128) A. Good, Chem. Rev. 75, 561 (1975).
129) H. Bergmann-Reisler, A. Rosenberg, S. Amiel, J. chem. Phys. 59, 5404 (1973).
130) M. Kobayashi, S. Fujii, H. Minato, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 2039 (1972).
131) H. Suhr, A. Szabo, L.L. Miller, Org. Mass Spectr. 13, 397 (1978).
132) A. Szabo, Dissertation Tübingen 1975.
133) G. Kruppa, Dissertation Tübingen 1974.

L e b e n s l a u f

Ulrich Künzel
geb. 5. 1. 1946 in Hamburg
verh., 1 Kind

1952	Einschulung in Wuppertal
1952 - 57	Bucaramanga/Kolumbien
1957 - 58	Gymnasium mit Internat in Gütersloh/ Westfl.
1958 - 63	Realschule Reinbek bei Hamburg Abschluß: Mittlere Reife
1963 - 64	Maschinenschlosserlehre bei den Howaldtswerken in Hamburg
1964 - 66	private Vorbereitung auf die Fremdenreife- prüfung (externes Abitur)
1966 (März)	externes Abitur in Cuxhaven
1966 (SS)	Studium der Physik in Hamburg
1966 - 68	2-jähriger Dienst bei der BW
1968 - 75	Studium der Chemie in Tübingen Abschluß als Diplomchemiker Thema der Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Suhr: "Reaktionen von atomarem Wasserstoff mit organischen Verbindungen in der Gasphase".
Seit 1975	Anfertigung der vorliegenden Doktorarbeit unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Suhr am Chemischen Institut der Universität Tübingen. Thema: "Isotopenmarkierung und Abschrecken von Reaktionsgemischen als Beitrag zur Untersuchung organischer Plasmareaktionen". Abgabe der Dissertation im Dezember 1978.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich folgenden Herren Professoren, Dozenten und Assistenten:
Babel, Bayer, Braun, Breitmaier, Häfelinger, Frau Kemmler-Sack, Kortüm, Kraus, Krüger, Massa, Mauser, Meier, Müller, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Rieker, Rüdorff, Rundel, Schweizer, Stegmann, Stumpp, Suhr, Voelter, Zeller.